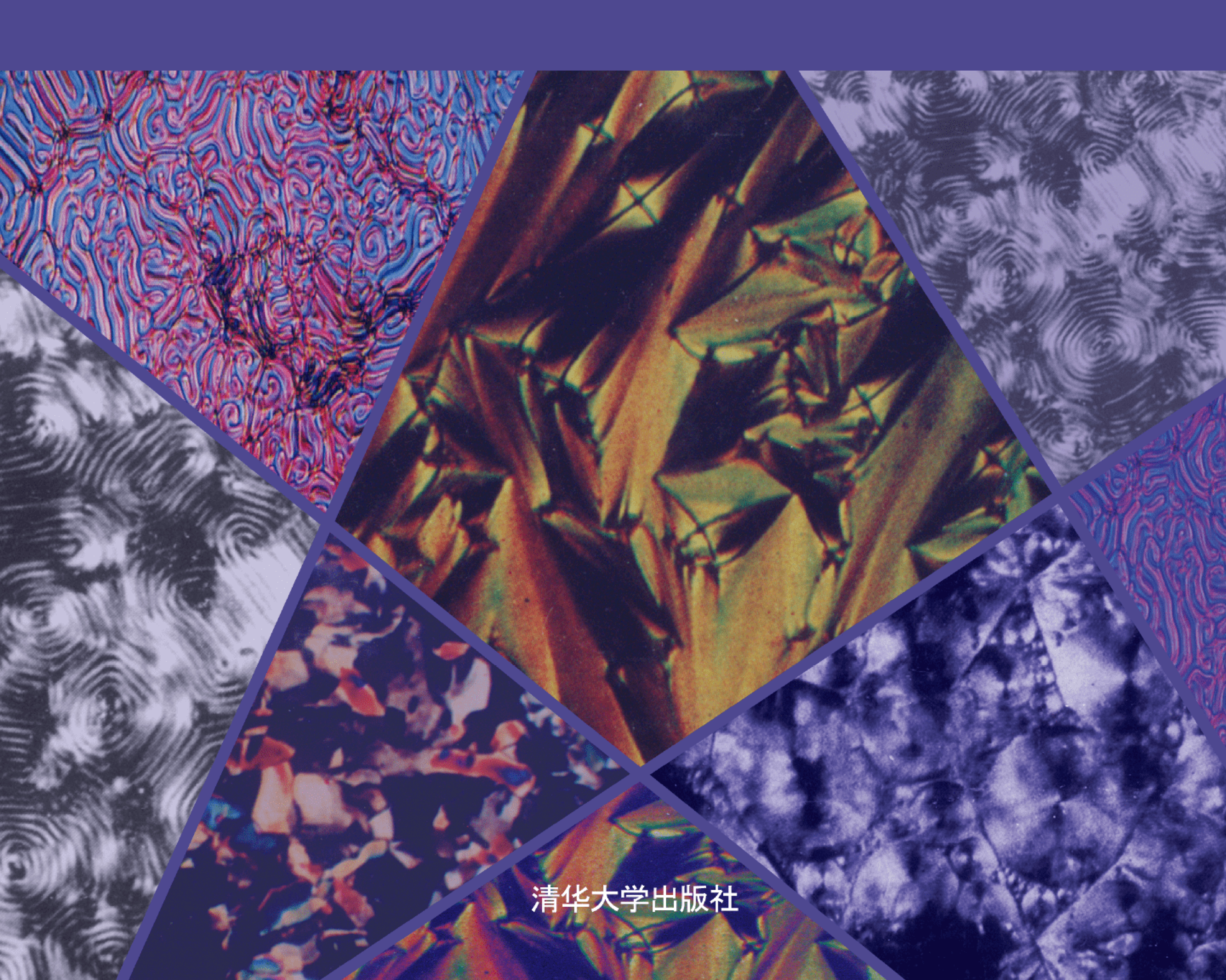
液晶化学

高鸿锦　著



清华大学出版社

液 晶 化 学

高鸿锦　著

清 华 大 学 出 版 社
北　京

内 容 简 介

液晶化学作为一门新兴学科，近二三十年取得前所未有的发展。本书系统介绍了液晶的发展历史、分类、相关物理概念，热致液晶的分子结构与性质，液晶的物理性质及其测定方法；讨论了液晶在显示领域的具体应用，以及不同显示模式对液晶材料的要求；并分别介绍了溶致液晶、盘状液晶、高分子液晶、超分子液晶的研究范围、分类、应用及最新研究进展。

本书可作为高等学校化学化工、材料、生物、环境及相关专业的教材，也可供从事液晶与平板显示、化学化工、新型材料等方面工作的专业人士参考。

图书在版编目（CIP）数据

液晶化学/高鸿锦著.--北京：清华大学出版社，2011.6

ISBN 978-7-302-25498-0

Ⅰ.①液…　Ⅱ.①高…　Ⅲ.①液晶—研究　Ⅳ.①O753

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 084373 号

责任编辑：柳　萍
责任校对：刘玉霞
责任印制：

出版发行：清华大学出版社　　**地　址**：北京清华大学学研大厦 A 座
http://www.tup.com.cn　　**邮　编**：100084
社　总　机：010-62770175　　**邮　购**：010-62786544
投稿与读者服务：010-62795954，jsjjc@tup.tsinghua.edu.cn
质　量　反　馈：010-62772015，zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn
印 刷 者：
装 订 者：
经　销：全国新华书店
开　本：185×260　　**印　张**：15.75　　**字　数**：382 千字
版　次：2011 年 6 月第 1 版　　**印　次**：2011 年 6 月第1 次印刷
印　数：1～　000
定　价：　.00 元

产品编号：

前言

当今世界已知的化合物已超过 2000 万种，而液晶化合物的数目只不过 9.5 万种，可谓“九牛一毛”。然而，就是这不过区区几十亿美元的液晶材料工业，却撬动了近千亿美元的液晶显示大产业。使“液晶”这个名词，在现如今的科技词汇里，成了普及率最高中的一个。这得益于液晶电视、手机、笔记本电脑、台式计算机、电子相框等一大批电子产品的液晶显示屏。随着这些产品，“液晶”进入寻常百姓的家庭，是人们现代生活不可或缺的。液晶在显示领域的应用到处可见。其实，液晶作为物质的“第四态”，它在非显示领域的应用，同样争奇斗艳，其作用与影响不可限量。只是不为人们所熟悉罢了。

近年来，关于液晶显示器件的书籍不少见，但全面论述液晶化学的出版物却很少。而且一般只是在介绍液晶显示器件时提及液晶材料的分子结构与性能，器件对液晶的要求，而显示领域以外的内容则是寥寥无几。1988 年，王良御老师、廖松生老师的《液晶化学》(科学出版社出版)对液晶化学有过很好、很系统的论述。但至今已有二十多年。因此，本书希望向读者尽可能多地介绍近二三十年液晶化学的最新研究成果；在重点介绍液晶对于液晶显示的重要性的同时，尽可能多地展示液晶在非显示领域应用的广阔前景，以便给读者一个关于液晶的“全景”式展示。

全书共分 10 章。第 1 章涉及液晶发展历史、分类、最基本的物理概念；第 2 章介绍热致液晶的分子结构与性质；第 3 章讨论液晶的物理性质及其测定方法。这 3 章为液晶在显示领域的应用提供基础知识、基本概念。第 4 章介绍液晶与液晶显示器；第 10 章介绍液晶与光致发光、电致发光。这两章比较集中地介绍了液晶在显示领域的具体应用，以及不同显示模式对液晶材料的要求。并且在第 9 章介绍热致液晶几个典型例子：蓝相液晶、铁电液晶和香蕉形液晶，主要内容依然离不开显示，其中诸如蓝相液晶之类的新材料如能脱颖而出，其影响将会是革命性的。由于篇幅的限制，液晶显示材料的合成及提纯等内容本书未能展开介绍。第 5～8 章分别介绍溶致液晶、盘状液晶、高分子液晶和超分子液晶。本书分别介绍这几类液晶的研究范围、分类、应用，以及关于它们的最新研究进展。

本书的出版得到了清华大学化学系、北京清华液晶技术工程研究中心和京东方科技集团许多领导和同事的支持和帮助。清华大学化学系洪啸吟、杨增家、张百哲、唐洪、王立铎、梁晓等多位老师，以及液晶中心李军主任、京东方集团公司董友梅副总裁、王大巍总监、李新国副部长、张培林高工等都对书

稿提出许多宝贵意见,并在编写过程中提供了宝贵的资料和具体帮助。《平板显示文摘》编辑部的同事也给予了许多帮助。

本书的出版还得到了诚志永华公司王奎总经理及尹环经理的大力支持和帮助。

本书的出版还得到了中科院欧阳钟灿院士的指导和具体帮助。

对于上述所有单位和有关人士的支持和帮助,在此一并表示衷心感谢!

本书的编写受本人的知识和水平所限,难免有不少错误和疏漏,恳请读者批评指正。

编　者

2010 年 3 月



目录


Ⅶ

第1章

导　论

1.1　液晶发展简史

早在19世纪后半叶，各不同领域包括物理学、化学、生物学等领域的许多学者都观察到了一些化合物随温度变化表现出的奇异现象。但人们后来认定正式发现液晶的时间是1888年。这一年奥地利植物学家 Friedrich Reinitzer[1] 在研究胆甾醇对植物作用时，发现这种有机化合物竟然有两个熔点：在145.5 ℃时，胆甾醇酯先熔化成一种混浊的液体；继续加热到178.5 ℃，液体成为全透明。为了弄清“两个熔点”的难题，他把这种神奇的材料寄给德国卡斯鲁尔大学物理学教授 O. Lehmann[2]。在对这种材料充分研究后，O. Lehmann 认识到，混浊态，即介于“两个熔点”之间的胆甾醇酯所处的状态，是一种物质存在的新的状态。Lehmann 根据这类“兼有液体流动性和晶体光学各向异性的液体”的特性，建议称之为“液晶”(liquid crystal)。

成千上万的有机化合物[3,4] 和聚合物呈现液晶态。一般液晶分子的长度要比宽度大许多倍，称为棒状分子。某些盘状分子也具有液晶态[5]。液晶的性质，包括稳定性、相变规律、电光特性，都取决于液晶分子结构。因为分子间力的微弱，液晶对外界扰动(如温度、压力、电场、磁场及外来蒸气等)十分敏感，因此，研究液晶特性与其分子结构及外力作用之间的关系，对新型液晶材料的合成和应用，都具有指导意义[6]。

发现液晶现象之后的一百多年间，人们始终没有中断对它的研究。早期，O. Wiener[7] 等人发展了液晶的双折射理论，E. Bose[8] 提出了液晶的相态理论，V. Grandiean[9] 等研究了液晶分子取向机理及织构，等等。

为了解释液晶的弹性性质，20世纪20年代瑞典科学家 C. Oseen[10] 提出把液晶作为连续体研究并获得一定的成功，这一理论后被 D. Zocher[11] 发展，并由英国的 F. C. Frank[12] 最终完成，发展为连续体理论。连续体理论讨论的是在外场作用下，液晶平衡态的变化，即液晶中指向矢的变化情况。为此，需要引进与形变有关的自由能，通过求解自由能的最小值以获得在外场作用下的弹性变形参数。这些理论在解释液晶具有各种取向形态方面取得了成功。在这一时期，理论研究中引入了序参数的概念，对于复杂的液晶系统的取向有序性给出了全面而且正确的描述，这一概念的引入对于液晶理论的研究发展起了很重要的作用，因为日后所有的理论工作都是基于这一概念来描述液晶的取向有序性。

前苏联科学家 V. K. Freedericksz[13] 最先研究了液晶分子与外场的相互作用。他发现在外场作用下，向列相液晶发生形变，并存在一定的电压阈值。1933年，在法拉第学会的会议上，由于他在这一领域的杰出工作，人们将特定外场下液晶分子发生的形变称为 Freedericksz 转变。通常可利用形变测定向列相液晶的弹性常数。这个时期的工作还有

M. Born[14]和 K. Lichtennecker[15]提出的液晶介电各向异性，W. Kast[16]建议的用正负号来区分向列相液晶等。

第二次世界大战期间各国关于液晶的研究几乎停止，战后才得以逐步恢复。但在 1957 年之前，对液晶的研究一直未被多数研究人员所重视。1957 年，美国肯特州立大学 G. H. Brown[17]在《化学评论》(*Chem. Rev.*)上发表论文，系统总结了从 1888 年至 1956 年期间有关液晶 500 多篇文献的工作，引起了科学界的强烈关注。此后，液晶研究在世界范围内又重新活跃起来。

1958 年德国科学家 W. Maier 和 A. Saupe 发表了关于液晶的平均场理论[18]的论文，系统阐述了关于液晶相的微观理论，后来人们称之为 Maier-Saupe 理论。该理论引入平均场概念，用以定性说明从向列相液晶至各向同性液体相变时的许多重要特征。由于平均场近似略去了单个分子的行为，而将分子间的交互作用用一个平均位能来表示，这样使问题的处理大为简化。该理论与前文已提到的 Oseen-Frank 理论共同构成了描述液晶的两大理论体系。

在液晶研究的高潮中卷进来一大批世界一流的科学家。如美国化学家 L. Onsager[19]、P. J. Flory[20]、R. Williams[21]，前苏联科学家 A. P. Kapustin[22]，法国物理学家 P. G. de Gennes 等。1958 年 de Gennes 在巴黎大学组建液晶研究所，这一研究机构在液晶光电效应的研究方面做出了卓越的贡献。他将 1937 年 Landau 建立的二级相变理论扩展到液晶的研究中[23]，后来人们将这一理论称为 Landau-de Gennes 理论。与上面提到的两种主要理论不同的是，这种理论是一种唯象理论，即不是从基本原理出发，而是在预先假定的基础上来说明物理现象。de Gennes 发现研究简单系统的有序现象所采用的数学模式，可以扩展到复杂的系统，特别是液晶和聚合物。由于在液晶研究方面的杰出贡献，de Gennes 被授予了 1991 年诺贝尔物理奖。1973 年 de Gennes 出版的关于液晶理论的专著《液晶物理》[24]成为这一领域的权威性著作。

与液晶理论研究的快速发展相呼应，在 20 世纪 60 年代末期迎来了液晶科技的黄金发展期。1968 年 5 月 28 日，美国 RCA 公司普林斯顿研究所的 Heilmeier[25]等展示了利用液晶动态散射模式的液晶显示器。这一成果迅速传遍世界，震动了整个产业界，使人们看到了液晶应用于显示器的广阔前景。此后液晶在显示方面的应用和发展大大超出了人们的预期。

1971 年 W. Helfrich 与 M. Schadt 一起，发现了扭曲向列相液晶场效应[26]，这一发现导致液晶显示技术工业化的实现。1984 年 T. Scheffer 发现了超扭曲双折射效应[27]，并发明了超扭曲相列相显示技术，这种显示在显示容量、视角等方面的改善，克服了早期的扭曲向列向显示的某些缺点。

1980 年以来，薄膜晶体管液晶显示(TFT-LCD)[28]技术的发明，使得液晶显示成为数字化信息时代显示技术的佼佼者，出现在人们生活中的每一个角落。2000 年之后，大屏幕液晶电视的大规模普及和发展，更是从根本上改变了显示产业的面貌。

与自然界中生命现象紧密相连的溶致液晶在液晶的研究发展史上也经历了漫长曲折的过程。在 1933 年法拉第液晶讨论会上，生物结构的液晶性质被正式提出。在 1965 年召开的第一届国际液晶会议上，生物液晶已被列为正式议题。在 1974 年第五届国际液晶会议上，人们把生物膜与溶致液晶正式联系在一起进行讨论。

人体红血球呈奇异的双凹碟形，然而为了对此做出解释，科学家们却付出了很大的代价。从 20 世纪 60 年代到 70 年代末，多人试图从理论上给出红血球形状的证明，但由于模型结果与实验观察到的数据不一致均告失败。直到人们将生物膜的研究与液晶联系起来，才使这一问题得到了初步解决，与此同时，生物液晶的研究才正式开始。

应用液晶基础理论，首先对红血球形状做出成功解释的是德国的 W. Helfrich[29]。1987 年欧阳钟灿和 Helfrich 从 Oseen-Frank 液晶弹性理论出发，导出的膜泡普遍方程也被称为流体膜的广义拉普拉斯方程，并在 1993 年给出红血球双凹碟形的解析解，尤其是 1990 年该方程预言了半径比为$\sqrt{2}$的生物膜环形结构，并迅速得到不同实验室的证实，环形结构实际上是近晶相液晶焦锥结构的体现[30]。这一问题的解决是一个理论指导实验，实验推动理论研究的极其生动的事例，并进一步把液晶生物膜的研究推向高潮。在这个过程中，中国物理学家欧阳钟灿与 W. Helfrich 合作，直接参与了整个过程，做出了杰出的贡献[31]。

物理学和工程技术的每一个成就和进步，往往总是伴随着化学和材料科学的发展。它们之间相互依存又相互影响。在百余年液晶发展史册中，同样记录着化学家和广大化学工作者为液晶发展所做出的卓越贡献。

德国化学家 D. Vorlaender 等[32]首次合成了近晶相液晶化合物，并于 1908 年发表文章指出，表现出液晶行为的物质其分子结构存在着的规律，即液晶态的分子都是近似直线形的分子。这一规律是对其合成的 100 多种液晶分子结构的总结，他的工作对实验和理论工作的影响持续了多年。1922 年法国化学家 G. Friedel[33]完成了液晶史上最重要的研究成果之一——液晶分类，即至今仍然沿用的近晶相、向列相和胆甾相。

19 世纪 20 年代，Herdelberg 大学的 L. Gattermann 合成了氧化偶氮茴香醚和氧化偶氮苯乙醚结构的液晶，但氧化偶氮醚类物质即使在常温常压下也很容易被空气中的氧气氧化，使得这类液晶材料的稳定性不好，难以得到实际应用。直到 70 年代 W. Gray 等[34]合成了具有腈基和联苯结构的向列相液晶，才得到化学性质稳定的液晶材料，其中 4′-戊基-4-联苯腈(5CB)现在仍然在实验室中广泛使用。1962 年，G. W. Gray[35]的专著《液晶的分子结构和性质》出版，为后来研究和应用液晶材料打下了坚实的基础。

20 世纪 50 年代初，Onsager[19]和 Flory[20]分别从理论上预测了刚性分子溶液呈现液晶相的临界条件与分子结构参数的关系，为刚刚起步的高分子研究指明方向，推动了高分子液晶的进一步发展。

1975 年化学家 L. Liebert 等[36]与物理学家 R. B Meyer 合作，合成了 S(＋)4-癸氧基苯次甲基-4′-氨基肉桂酸-2-甲基丁酯，首次发现这种非固态物质在某一温度范围内呈铁电性。1980 年 Clark 和 Lagerwal[37]发现表面双稳态铁电液晶的电光效应，使铁电液晶的基础理论研究朝实际应用向前推进了一大步。

1977 年，Chandrasekhar[38]等首次发表了关于盘状液晶分子的合成与表征的文章。此后，许多人进一步合成了其他各类盘状液晶，到目前为止已有 1000 多种盘状液晶化合物。

1987 年中国化学家周其凤[39~42]首先提出甲壳型液晶高分子的概念并引起液晶高分子科学界的广泛重视，现如今已成为高分子领域相当活跃的研究方向。

目前，液晶的作用和影响远超出显示领域，液晶化学已深深地渗透到化学的几乎所有分支，以致出现无机液晶、无机高分子液晶的概念和研究课题。

液晶显示产业已发展成年产值高达 1000 亿美元的庞大的、蓬勃发展的新兴产业。各种液

晶混合物的年产量约 500t，产值也超过 30 亿美元。液晶显示产业的发展，尤其是薄膜晶体管液晶显示器（TFT-LCD）产业，带动了整个平板显示产业，给世界信息显示带来了革命性变化。

1.2 液晶的分类

普通的无机物或有机物晶体分子在晶格结点上有规则地排列，即构成所谓的晶格点阵，是三维有序的。这种结构使晶体具有各向异性，如光学各向异性，介电、介磁各向异性等。当晶体受热后，在晶格上排列的分子动能增加，振动加剧。在一定压力下，达到固态和液态平衡的温度，这就是该物质的熔点。在熔点以下这种物质呈固态，熔点以上呈液态。在液态时，晶体所具有的各向异性消失，变为各向同性的液体。

某些有机物晶体熔化时，并不是从固态直接变为各向同性的液体，而是经过一系列的“中介相”。如胆甾醇苯甲酸晶体加热时，出现两个温度突变点，前一个是其熔点（mp），为 145.5℃，高于此温度，晶体熔融为混浊的液体，当到达 178.5℃时，转变为清澈的液体，这个温度称为清亮点（cp）。熔点与清亮点之间的相态是一种中介相。处于中介相状态的物质，原有分子排列位置的有序在熔化后丧失或大大减少，但是还保留着分子平行状态。某种情况下，分子能自由平动，但是它们的转动总是受限制的，可以得到分子长轴方向的某种一致取向。因此，一方面具有像流体一样的流动性和连续性，另一方面它又具有像晶体一样的各向异性，这样的有序流体就是液晶。在熔点和清亮点之间为液晶相区间，这个区间可能存在着一系列相变化。当物质从各向同性的状态中冷却时，类似晶体的特征又恢复。这种中介相在热力学上是可逆的。

实际上，液晶在升温时，它在保持取向有序的同时，不一定立刻完全丧失位置有序。所有的液晶相都具有取向有序，但是，除了向列相液晶外，不同的液晶相有不同程度的位置对称性。除了以上两种基本的有序性外，还有另一个重要的有序性——键取向有序性，它在讨论六方相时有重要意义。这些有序性是液晶相态分类的最基本的依据。

根据形成的条件和组成，液晶可以分为两大类，即热致液晶和溶致液晶。前者呈现液晶相是由温度引起的，并且只能在一定温度范围内存在，一般是单一组分；而溶致液晶是由符合一定结构要求的化合物与溶剂组成的体系，由两种或两种以上的化合物组成。

1.2.1 热致液晶

热致液晶可分为近晶相、向列相和胆甾相。表 1.1 列出若干有代表性的液晶化合物，同时标明液晶相的温度范围[43]。

1. 近晶相

近晶相液晶由棒状或条状分子组成，分子排列成层，在层内，分子长轴相互平行，其方向可垂直或倾斜于层面，因为分子排列整齐，其规整性接近晶体（图 1.1）。但分子质心位置在层内无序，可以自由平移，从而有流动性，然而粘度很大。分子可以前后、左右滑动，不能在上下层之间移动。因为它的高度有序性，近晶相经常出现在较低温度区域内。已经发现至少有 8 种近晶相（S_A～S_H）[44,45]，近来，近晶 J 和 K 相也已被证实[46]。

表 1.1　一些热致液晶化合物　℃

结　构　式	液晶相的温度范围
向列相液晶	
$CH_3O-\langle\rangle-CH=N-\langle\rangle-C_4H_9\text{-}n$	21～47
$CH_3O-\langle\rangle-N=N(\rightarrow O)-\langle\rangle-OCH_3$	117～137
$n\text{-}C_6H_{13}-\langle\rangle-\langle\rangle-CN$	14～28
$CH_3O-\langle\rangle-OC(=O)-\langle\rangle-C(=O)O-\langle\rangle-OCH_3$	143～242
$\langle\rangle-\langle\rangle-\langle\rangle-\langle\rangle-\langle\rangle$	401～445
胆甾相液晶	
胆甾醇酯	
$CH_3(CH_2)_7C(=O)O$—（胆甾醇骨架，含 H_3C、H_3C、CH_3、CH_3）	78～90
非胆甾醇，手性化合物	
$CH_3O-\langle\rangle-CH=N-\langle\rangle-CH=CHC(=O)OCH_2CH(CH_3)C_2H_5$	53～97
近晶相液晶	
近晶 A	
$\langle\rangle-\langle\rangle-CH=N-\langle\rangle-COOC_2H_5$	121～131
近晶 B	
$C_2H_5O-\langle\rangle-CH=N-\langle\rangle-CH=CHCOOC_2H_5$	77～116
近晶 C	
$n\text{-}C_8H_{17}O-\langle\rangle-COOH$	108～147
近晶 D	
$n\text{-}C_{18}H_{37}O-\langle O_2N\rangle-\langle\rangle-COOH$	159～195

续表

结　构　式	液晶相的温度范围
近晶相液晶	
近晶 E	
C_2H_5OOC—⬡—⬡—⬡—$COOC_2H_5$	173～189
近晶 F	
n-$C_5II_{11}O$—⬡—(N, N)—⬡—C_5II_{11}-n	103～114
近晶 G	
n-$C_5H_{11}O$—⬡—(N, N)—⬡—C_5H_{11}-n	79～103
近晶 H	
C_4H_9O—⬡—C(H)=N—⬡—C_2H_5	40.5～51

1) 近晶 A(S_A)相与近晶 C(S_C)相

S_A 相是所有近晶结构中最少有序者。层状排列，分子长轴在层内彼此平行，并垂直于层面，分子可绕长轴自由旋转，层厚 d 与分子长度 l 相当。S_A 相光学上是单轴，光轴垂直于层平面，在薄层中呈现假各向同性排列，因而在相互垂直的偏振片下观察时得到暗的织构。

S_C 相类似 S_A 相，它们在结构上的不同之处在于，S_C 相的分子层与层面成同一角度的倾斜排列(图 1.2)，光学上是正性双轴。因为倾斜排列，层厚 d 小于分子长轴长度 l，$d=l\cos\theta$。通常倾角 θ 大于 40°，并且倾角对温度的依赖较小[47,48]。

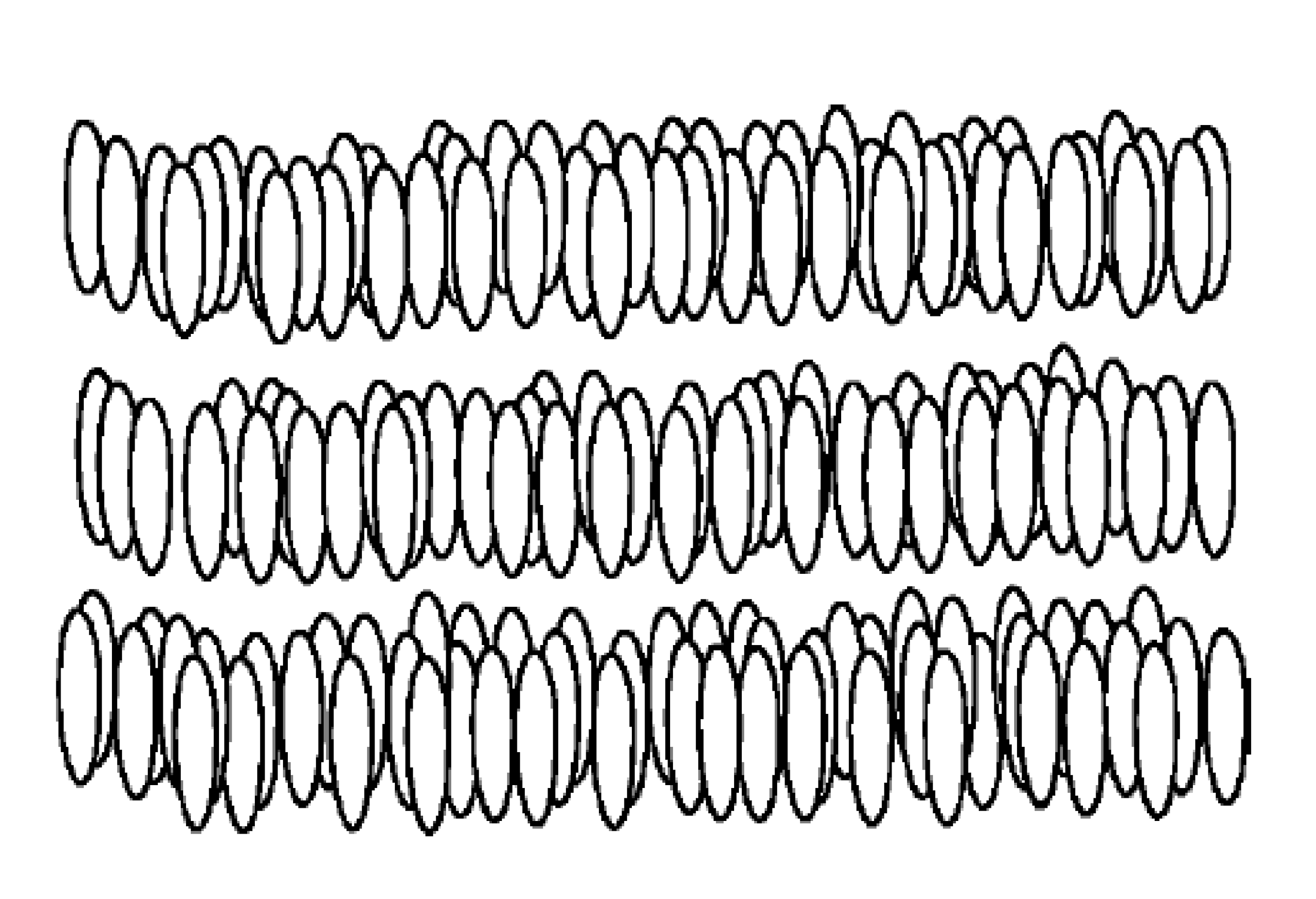


图 1.1　近晶相液晶结构

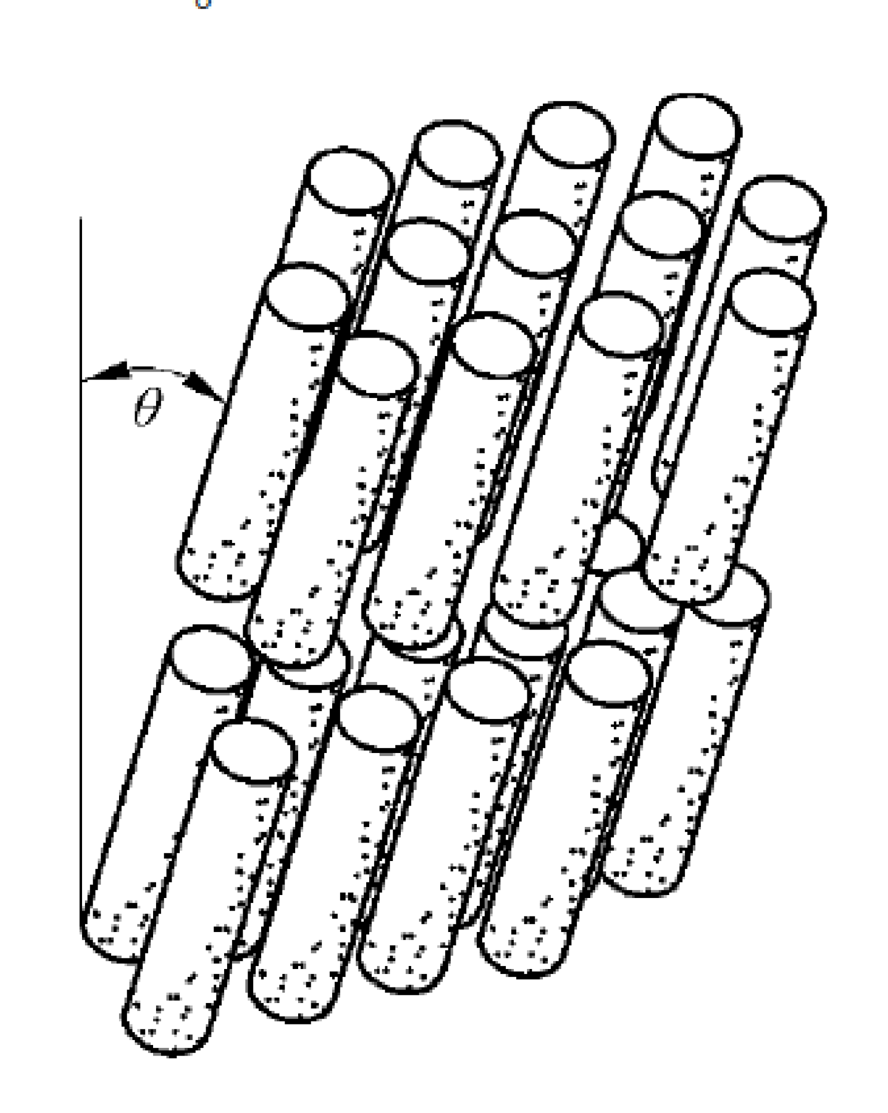


图 1.2　近晶 C 相层状结构

当液晶分子结构含不对称的手性基团时，能形成扭转的螺旋结构，具有胆甾相的光学性质，称为手性近晶 C 相，以 S_C^* 表示。这类液晶分子结构的特征是在同一层中，分子互相平行，各层分子与层法线倾角保持不变，但分子在层面上的投影呈螺旋状排列。

在 S_C 相中，对称性允许出现与分子垂直而与层面平行的自发极化矢量 $\boldsymbol{P}_s$，所以是铁电

液晶。

2）近晶 B(S_B)、F(S_F)和 I(S_I)相

与前一类液晶 S_A 和 S_C 相相比较，它们的分子在层内呈大致规则的六角排列，从而具有在层内的二维短程位置有序。但是位置相关长度达到 100Å(1Å＝10^{-10} m)数量级，比 S_A 和 S_C 相要大一个数量级。这些相还存在二维键取向长程有序。S_B、S_F、S_I 常被称为六方相。

S_B 液晶的 X 射线衍射照片表明，分子在垂直于长轴平面上呈六角排列(图 1.3)。而 S_F 和 S_I 相分子在层上是倾斜排列[49]。这种层上有序的排列使得 S_B 比 S_A 和 S_C 刚性更强。这种有序排列似乎表明 S_B 是在有限范围内的有序的软固体[50,51]，不过它的性质证明这些物质还是液晶。

3）近晶 L(S_L)、G(S_G)、J(S_J)和 E(S_E)、H(S_H)、K(S_K)相

与前一类液晶相相比，这 6 种液晶的层与层的关联较强。相关长度约为数十至数百分子层。层与层之间的堆积方式可以是 AAA、ABABAB，或是 ABCABC 中的一种。它们非常类似真正的晶体，但又具有可观的位置和取向无序，一些实验也表明，它们与晶体有很不相同的特性。也就是说，它们三维有序但比晶体的相关性差。

S_L 相的分子与层面垂直，层内分子呈六角排列。这点与 S_B 相类似，光学上也是单轴的，其分子在层内可以比较自由地绕长轴旋转。

S_G、S_J 与 S_L 相的关系，与 S_F、S_I 与 S_B 相的关系差不多，与 S_L 相的不同在于，S_G 和 S_J 相的分子与层法线倾斜，它们也属于六方相晶系。

S_E 相的分子在层内与分子层垂直，但是分子却不能自由绕其长轴旋转，这一点已由 X 射线衍射实验所证实[52,53]。S_E 相的分子在层内的排列如图 1.4 所示。S_E 相属斜方晶系。

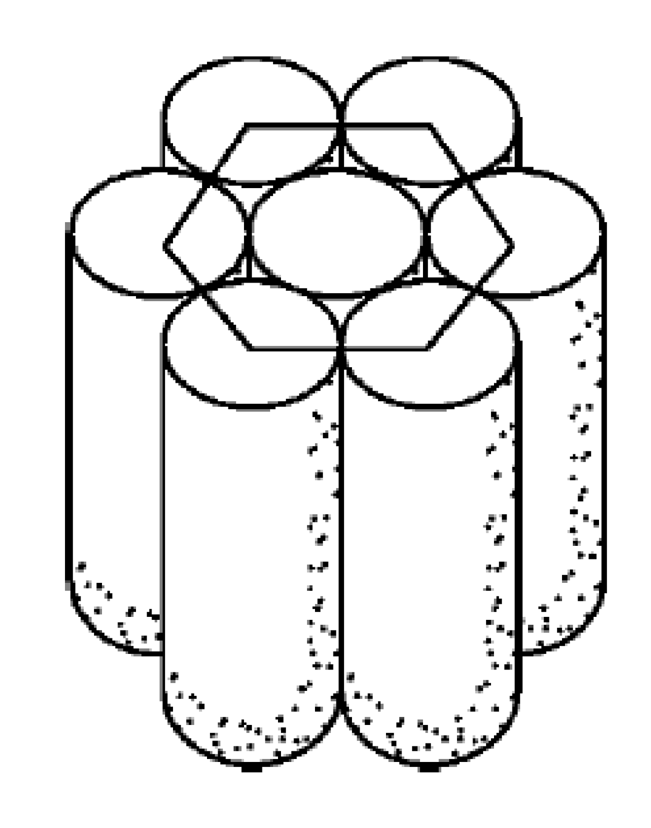


图 1.3　近晶 B 相(六边形)结构

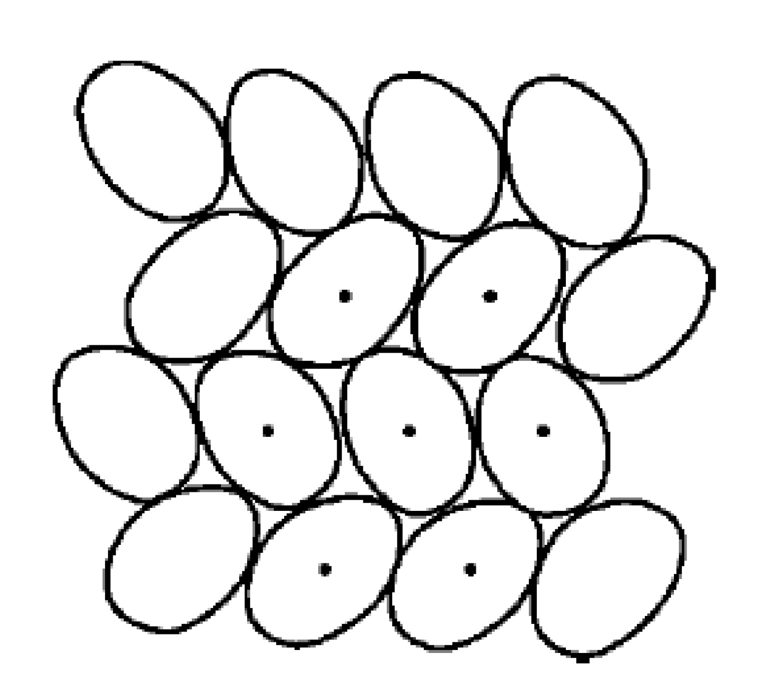


图 1.4　S_E 相分子在层内的排列

S_H、S_K 与 S_E 相很相似，但是它们的分子在层内与层倾斜，S_H 相向六角形的棱倾斜，而 S_K 相倒向六角形的顶点。它们都属于单斜晶系。

4）近晶 D(S_D)相[54~56]

只有很少的化合物呈现 S_D 相。S_D 相光学上是各向同性的，而且若干分子组的球形单元似乎是立方排列。S_D 相不是层状结构，因此它是否列为近晶相是有争议的。

近晶相结构及其光学性质列在表 1.2 中，织构是在偏光显微镜下观察到的图像。条纹织构是来自交点的一系列黑线(图 1.5)；焦锥织构是更复杂的扇形或多边形的系列直线和曲线(图 1.6)；镶嵌织构是固有倾斜的图像(图 1.7)。

表 1.2　近晶 A～G 液晶的结构特征

		分子取向	光学性质	织　　构
非构造近晶相	近晶 A	层状结构，分子轴与层正交，层内混乱排列	单轴正光性	焦锥(扇形或多边形)，阶梯形滴状，平行排列，假各向同性
	近晶 C	层状结构，分子轴倾斜于层，层内混乱排列	双轴正光性	破碎焦锥，条纹，平行排列
	近晶 D	立方结构	各向同性	各向同性，镶嵌
		层状结构	单轴正光性	条纹，同轴破碎焦锥
构造近晶相	近晶 B	层状结构，分子轴垂直或倾斜于层，层内六角排列	单轴或双轴正光性	镶嵌，滴状，假各向同性，平行排列，条纹
	近晶 E	层状结构，分子轴正交于层，层内有序排列	单轴正光性	镶嵌，假各向同性
	近晶 G	层状结构，层内有序排列	单轴正光性	镶嵌

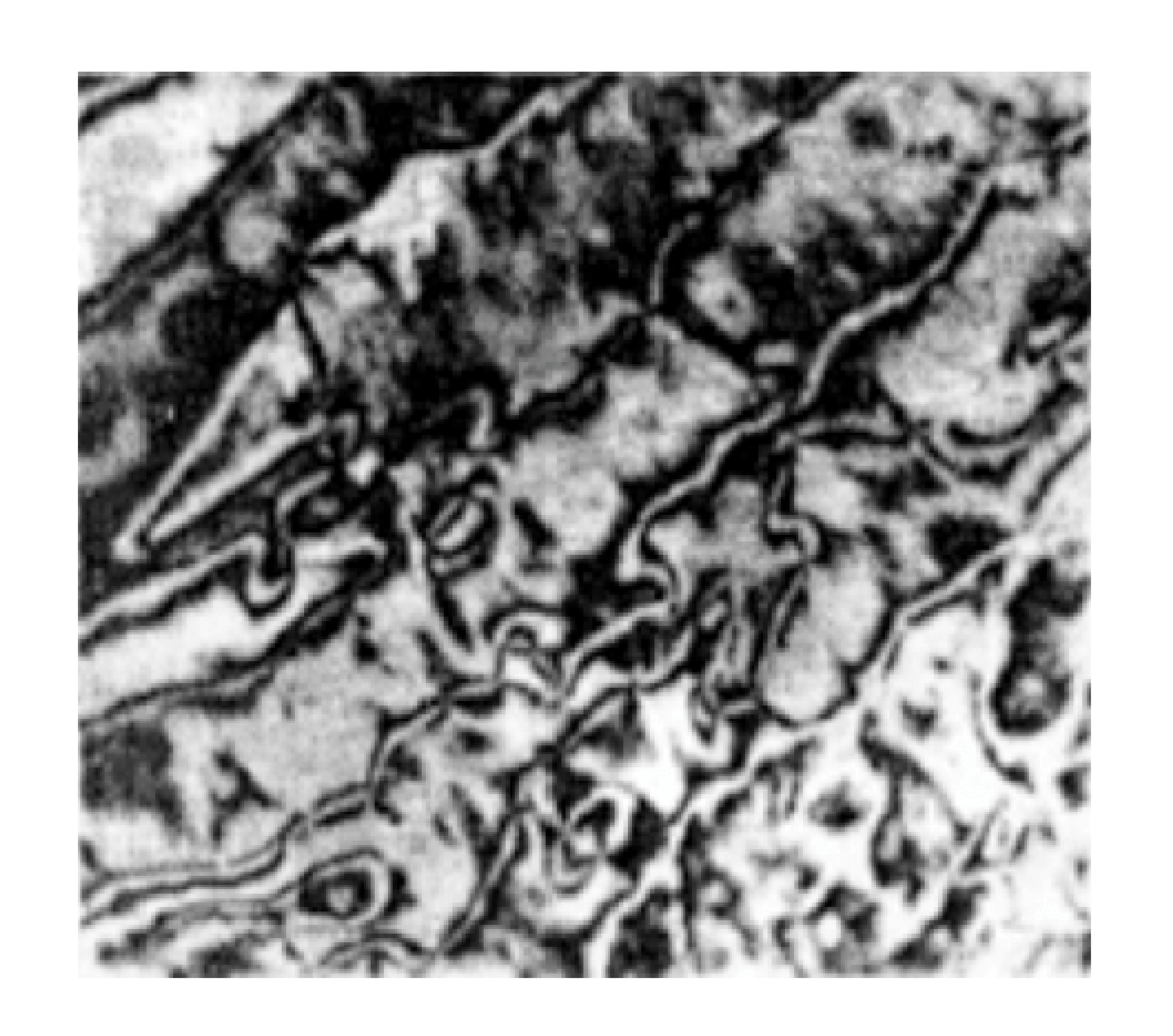


图 1.5　近晶 C 相条纹织构

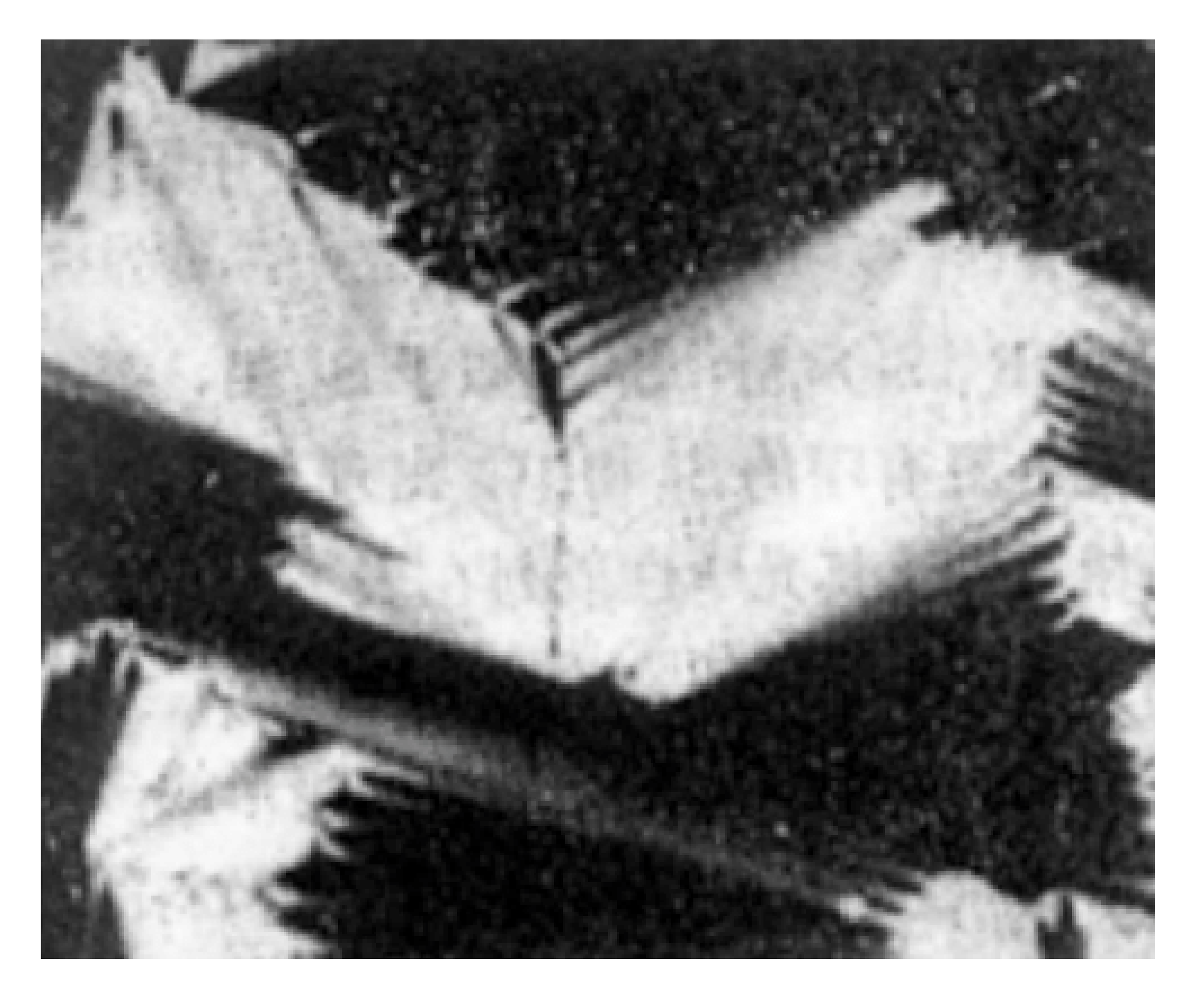


图 1.6　近晶 A 相扇形织构

2. 向列相

在向列相结构中，如没有外部取向(即表面边界和场)的影响，分子长轴基本上保持平行，但质心位置比近晶相更混乱(图 1.8)。这种分子平行性的简单概念不是绝对的。在许多的向列相中，存在某些类似的近晶有序[57,58]，即使是短程的。X 射线研究表明，大约 100 个分子一堆，成组地呈层状排列。群聚概念[59]的提出，有利于解释电场较易使液晶取向的问题。

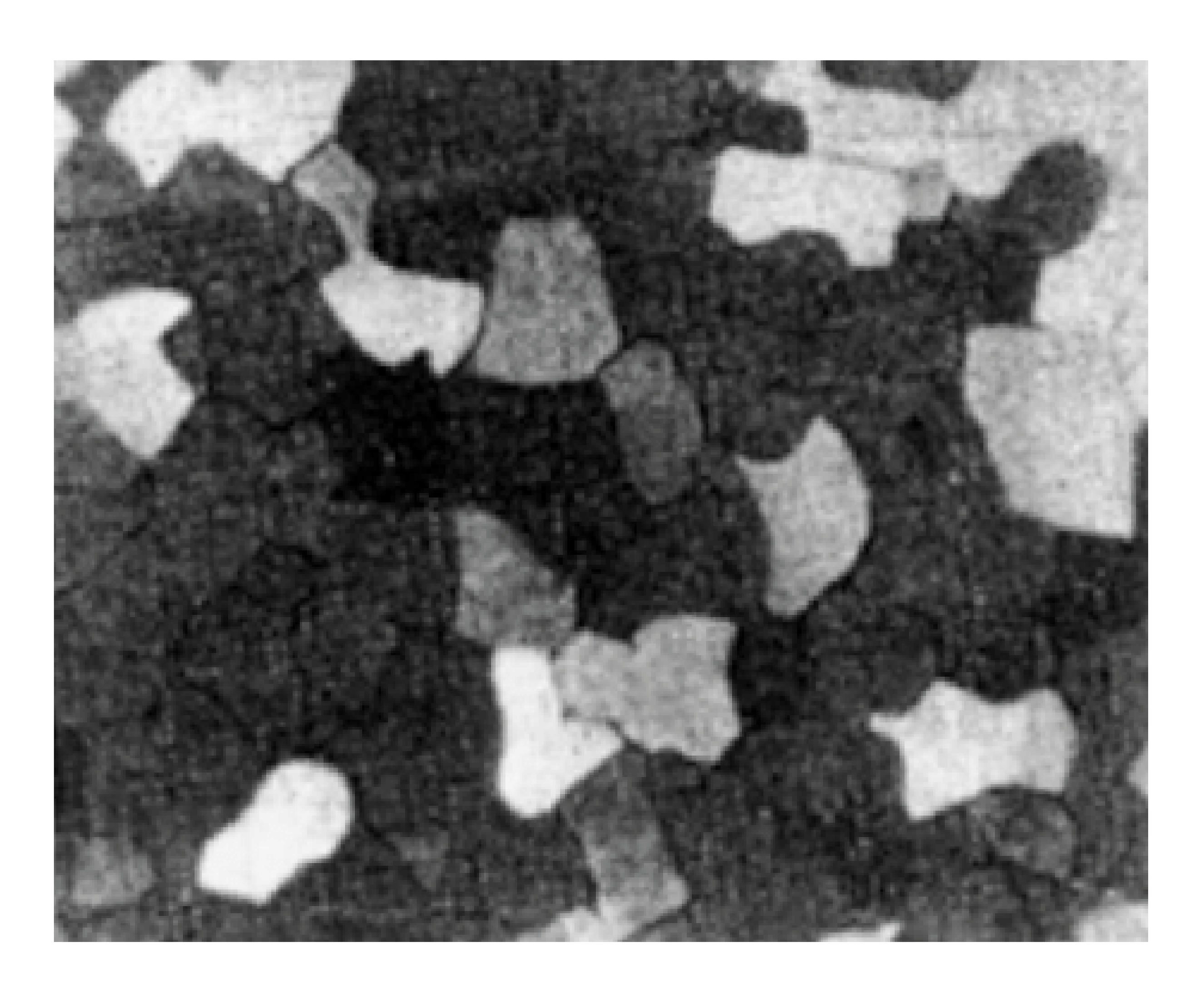


图 1.7　近晶 B 相(六边形)镶嵌织构

不管是否存在短程近晶有序，向列相与近晶相相比较，具有相当大的流动性。热能会引起向列相分子取向的波动。这种波动在微观上调制

了材料的折射率，并导致强烈的光散射，即使在静止时，也使向列相呈现模糊混浊的状态。在正交的偏振片之间观察向列相液晶时，可见明亮的丝状织构。在更薄的片中，可观察到条纹织构（图 1.9）。

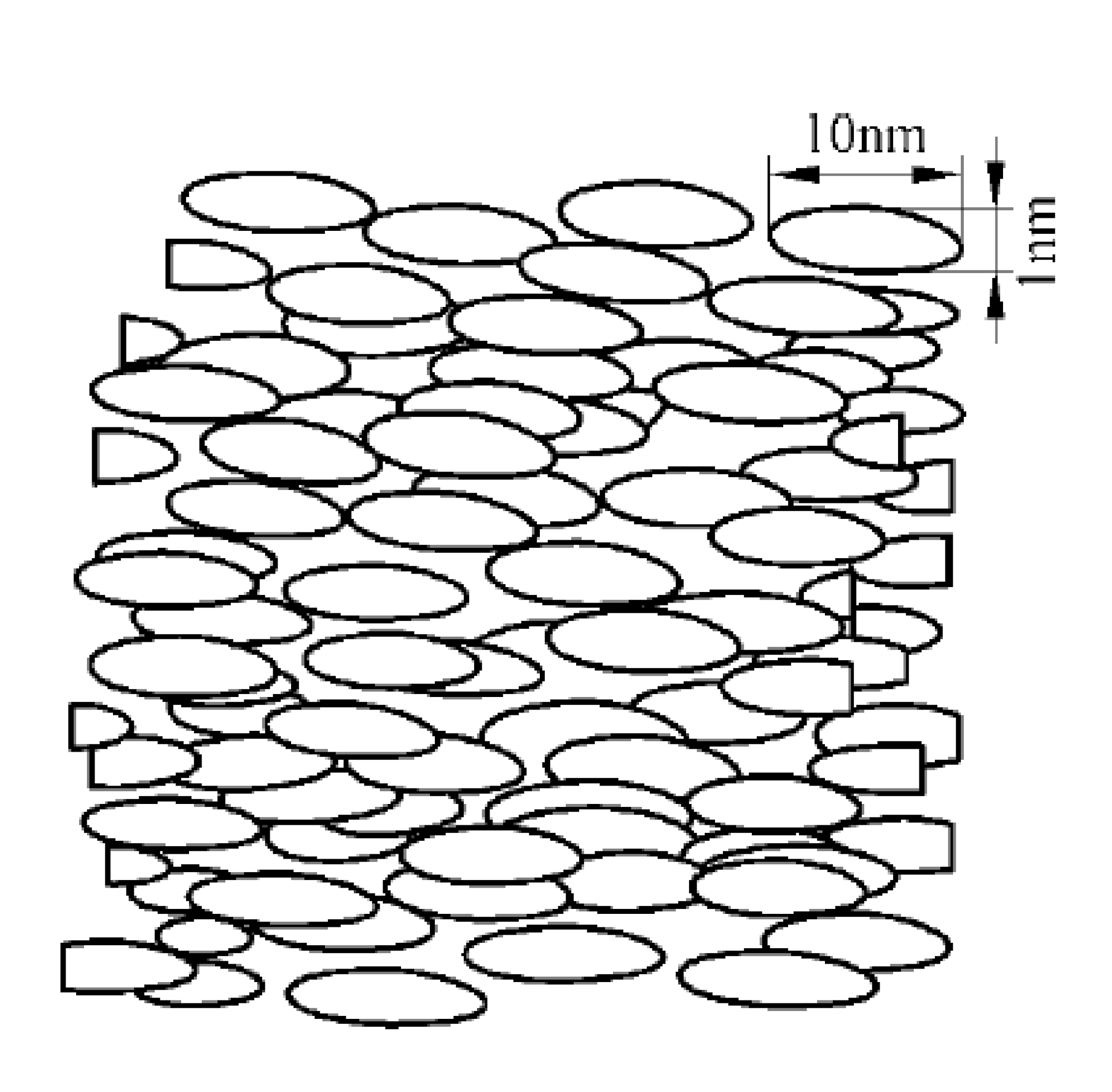


图 1.8　向列相液晶结构



图 1.9　向列相条纹织构

向列相液晶分子本质上可以取向，粘在支撑物表面上可减少它的流动性。例如，向列相分子倾向于平行地“躺”在摩擦过的玻璃粗表面上[60~62]，如果在一个方向上均匀地摩擦表面，预先涂在玻璃上的取向剂将使液晶分子均匀排列，这种由于边界条件造成的扭曲向列结构，在液晶显示器件中非常有用。如果往向列相液晶中添加旋光性物质，将产生螺旋结构。采用适当的表面活性剂[63~66]，可使向列相分子均匀地“站立”于表面。可以通过偏光显微镜观察到这种垂直织构的假性各向同性。

3. 胆甾相

这类液晶大部分是胆甾醇的各种衍生物，故名胆甾相。胆甾相液晶有很强的光学活性，并且有天然的螺旋结构。这类液晶分子呈扁平形状，排列成层，层内分子相互平行，分子长轴平行于层平面。不同层的分子长轴方向稍有变化，相邻两层分子，其长轴彼此有一轻微的扭曲角（约为 15′），多层分子的排列方向逐渐扭转成螺旋线，并沿着层的法线方向排列成螺旋状结构（图 1.10）。螺旋结构用螺距表征，其螺距在 0.2～100μm。这种结构可转动偏振光的电矢量。螺距比较小的胆甾相可把白光分成彩虹色的光谱[67]。当螺旋结构的周期与光波长同量级时，螺距起到了衍射光栅的作用。螺旋结构还选择性地反射光的偏振组分，给出彩虹图像，观察到的精确色彩取决于照明角度、胆甾相材料性质和温度。螺距对温度的影响十分敏感，因此，不同温度条件下，例如自然光时，只要有 0.01℃温差，即使在同一观察角也会得到不同波长的布拉格

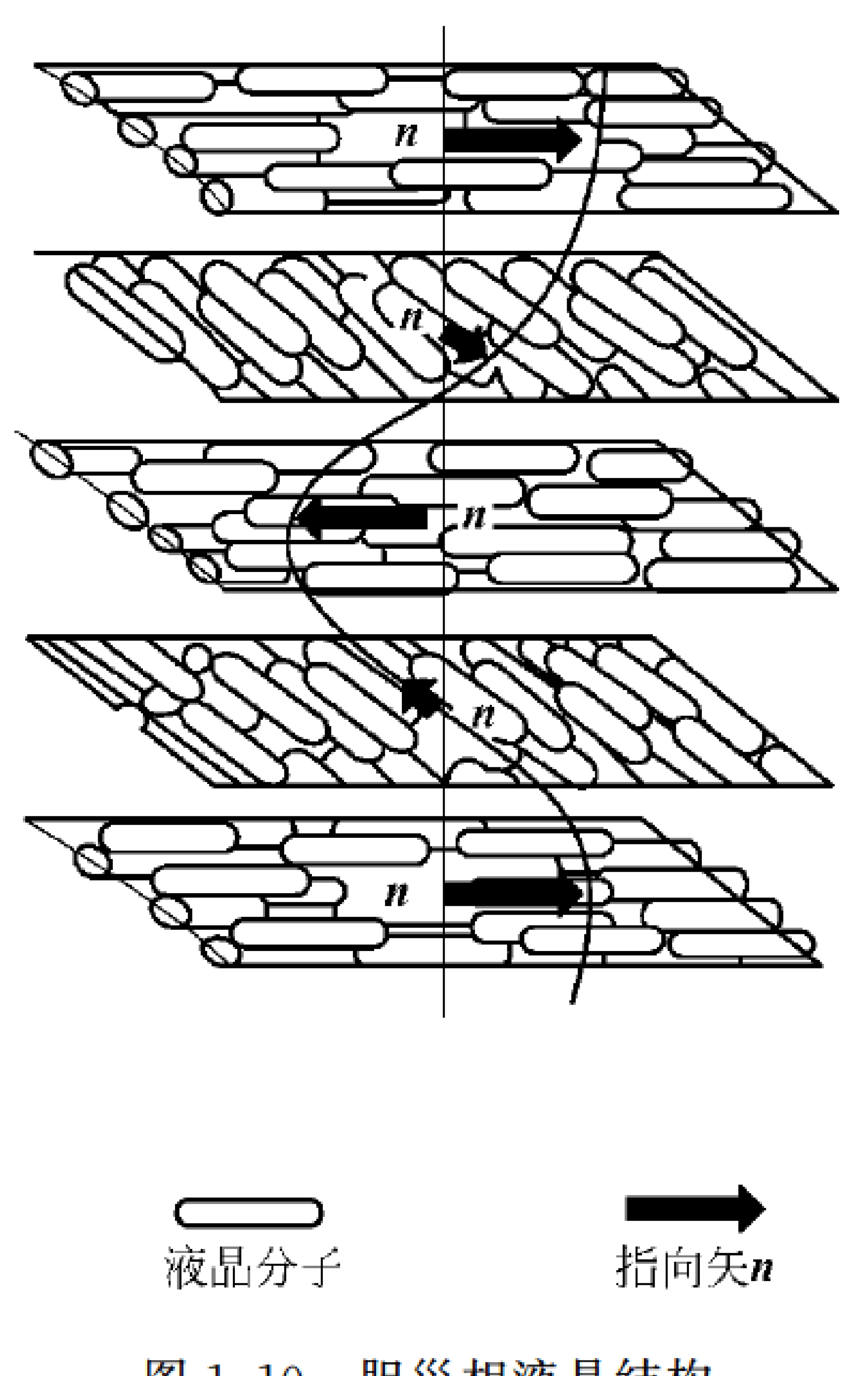


图 1.10　胆甾相液晶结构

(Bragg)散射光[68]。

胆甾相实际上是向列相的一种特殊状态。采用添加旋光性物质的办法,可使通常的向列相或近晶C相液晶转变成胆甾相。这是形成胆甾相的又一途径,它与胆甾醇无关。反过来,在胆甾相中加入消旋向列相液晶或非液晶物质,能将胆甾相转变为向列相。将适当比例的左旋、右旋胆甾相混合,在某一温度区域内,由于左、右旋的相互抵消,转变成向列相。电场、磁场可使胆甾相液晶转变为向列相液晶。这些都说明胆甾相和向列相结构的紧密关系。胆甾相液晶由于旋转的阻碍,一般比向列相更粘,但不如近晶相那样呆滞[69]。

蓝相是各种胆甾相液晶(胆甾醇衍生物和手性液晶)在稍低于清亮点时存在的一个或两个热力学稳定相,它是介于胆甾相和各向同性相之间的一个狭窄温度区间(只有几度)的新相,由于通常呈现蓝色,故称为蓝相。这是由于它选择性反射圆偏振光或伴随着异常旋光弥散[70~73]所致。

蓝相是稳定的相态,具有远程取向有序的特征。但蓝相不一定都是蓝色,蓝、蓝灰、绿以至于白色都有可能。其色彩取决于布拉格散射,当然主要是螺距的长短。

关于蓝相,因其存在的温度区间过于狭窄,一直找不到用处。但近年来情况发生很大变化,第9章将详细介绍。

4. 柱状相

在柱状相中,分子堆积成一束束分子柱,这些分子柱彼此平行,排列成六角柱形和矩形柱形两种点阵。在矩形点阵中,两相邻分子质心的距离分别为 a 和 b。若 $a=b$,则为正方柱形或六角柱形点阵。六角柱形的分子排列又分成规则排列 D_{ho} 和不规则排列 D_{hd}。D_{ho} 分子晶格中相邻两分子间的距离,不论在什么方向都一致,即 $a=b$,因为在3个方向长程有序,所以最好把 D_{ho} 看做不规则晶体中间相。而 D_{hd} 因柱内分子呈不规则排列,可视为液晶。

矩形柱状相的分子排列,到目前为止只有柱状分子排列呈不规则的被证实。晶格中相邻分子的距离有方向性,即 $a\neq b$。

常见液晶相取向特征和光学性质见表1.3。

表1.3 常见液晶相取向特征和光学性质

正交相	倾斜相 $a<b$ $a>b$	手征相	取向特征	光学性质
I			无任何长程有序	
N		Ch(或 N^*)	分子取向有序	
S_A			沿层法线位置有序	单轴正光性
	S_C	S_C^*	沿层法线位置有序	双轴正光性
S_B	S_F S_T	S_F^* S_T^*	层内键取向有序	单轴(或双轴)正光性
S_L	S_G S_J	S_G^* S_J^*	层内六方位置有序	单轴正光性
S_E	S_H S_K	S_H^* S_K^*	层内长方位置有序	单轴正光性
S_D			立方相	各相同性

说明:S相还有 S_O、S_M 等,本表未列入。

1.2.2 溶致液晶

溶致液晶是由双亲化合物与极性溶剂组成的二元或多元体系,双亲化合物包括简单的

脂肪酸盐、离子型和非离子型表面活性剂，以及与生物体密切相关的复杂类脂等一大类化合物。根据分子的几何形状，双亲分子有两种类型：一种以脂肪酸盐为代表，如硬脂酸钠($C_{17}H_{35}COONa$)；另一种类型是具有特殊生物意义的类脂，如磷脂。

双亲分子互相缔合可以使体系具有最小的自由能。缔合时，非极性部分通过范德华力相互结合，极性部分通过静电引力相互作用。双亲分子在水溶液中缔合的最基本的聚集态有 3 种，即层状结构、球形结构和圆柱形结构。

多数溶致液晶具有层状结构，称为层状相。在这种结构内，各层中，分子的长轴互相平行并且垂直于层的平面，双亲分子层彼此平行排列并被水层分隔。层状相与热致液晶的近晶 A 相很相似，二者都呈现出焦锥织构、扇形织构和细小的镶嵌织构。层状相是单轴晶体，其光轴垂直于层的平面，如果烃链中 C—C 链垂直于层的平面，那么光学双折射是正，而带支链的双亲分子的层状相则可呈正或负的双折射。光亮、圆滑的条纹和假各向同性结构也常见。

当双亲分子浓度减小，即水的浓度增加时，双亲分子与水接触的面积增大，溶致液晶的层状结构变成由球状胶团组成的立方结构，它具有立方的对称性，光学上呈各向同性的中间相。立方相体系中的水含量继续增多时，体系结构转变为由柱形胶团组成的六方相结构。这些分子平行地“躺”在六角晶格上。在生物体内有许多类似的结构[74,75]，最典型的是细胞膜结构。

1.3　主要的物理概念

1.3.1　序参数

前已提到，液晶分子具有位置和取向有序特性，但是同时应该看到这种有序是相对的，并不是完全一致的。热运动使得分子不停地转变方向和位置。分子只是大致沿某一从优的方向排列，这个方向是指向矢 $\boldsymbol{n}$。所以，液晶分子的排列程度，在本质上会因分子热运动引起的混乱而降低，而且分子的结构和形状也会对此有所影响。

液晶分子排列的有序程度直接影响它的折射率、介电常数、磁化率等各种物理性质的各向异性。因此，液晶排列有序程度在液晶的应用上占有非常重要的地位。

液晶排列有序程度的度量由序参数 S[24,76]给出：

$$S=\frac{1}{2}\langle(3\cos^2\theta-1)\rangle \tag{1.1}$$

式中，θ 是分子长轴与分子长轴平均取向之间的夹角。$\langle(3\cos^2\theta-1)\rangle$表示$(3\cos^2\theta-1)$的平均值：

$$\langle(3\cos^2\theta-1)\rangle=\int_0^\pi(3\cos^2\theta-1)f(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta\Big/\int_0^\pi f(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta \tag{1.2}$$

式中，函数 $f(\theta)$描述的是整个样品内液晶分子的角度统计分布。积分 $\int_0^\pi f(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta$ 可以看做在立体角 $\sin\theta\mathrm{d}\theta$ 内绕长轴的那一部分分子的和。这样，式(1.2)的分母是一种归一化条件，而整个积分是个平均过程。

根据取向分布函数 $f(\theta)$在 0°～180°范围内的积分值，可给出棒状分子在固态、液晶态、

液态中取向分布的差别(图 1.11)。棒状分子处于固态时,$\theta=0$ 处,$f(\theta)$为一个尖锐峰,表示分子只能绕晶轴振动。而在液态(各向同性)时,所有取向都是可能的,$f(\theta)$是个常数。液晶相具有一定的有序取向,是介于固相、液相之间的有序介晶相。

由式(1.1)可以看出,当分子完全平行排列时,也就是在结晶的固体中,所有分子的 θ 值均为零,$S=1$,表明完全有序。当分子在各向同性的液体中时,分子的所有取向角都是可能的,$f(\theta)$为常数,这时$\langle\cos^2\theta\rangle=1/3$,$S=0$,表示完全无序。一般向列相液晶的序参数为 0.3~0.8。S 值是随温度变化的,其依赖关系有严格的理论推导,但一般可用近似公式计算:

$$S = K[(T_c - T)/T_c] \tag{1.3}$$

式中,T_c 为向列相液清亮点,℃;K 为比例常数;T 为向列相液晶的温度,℃。

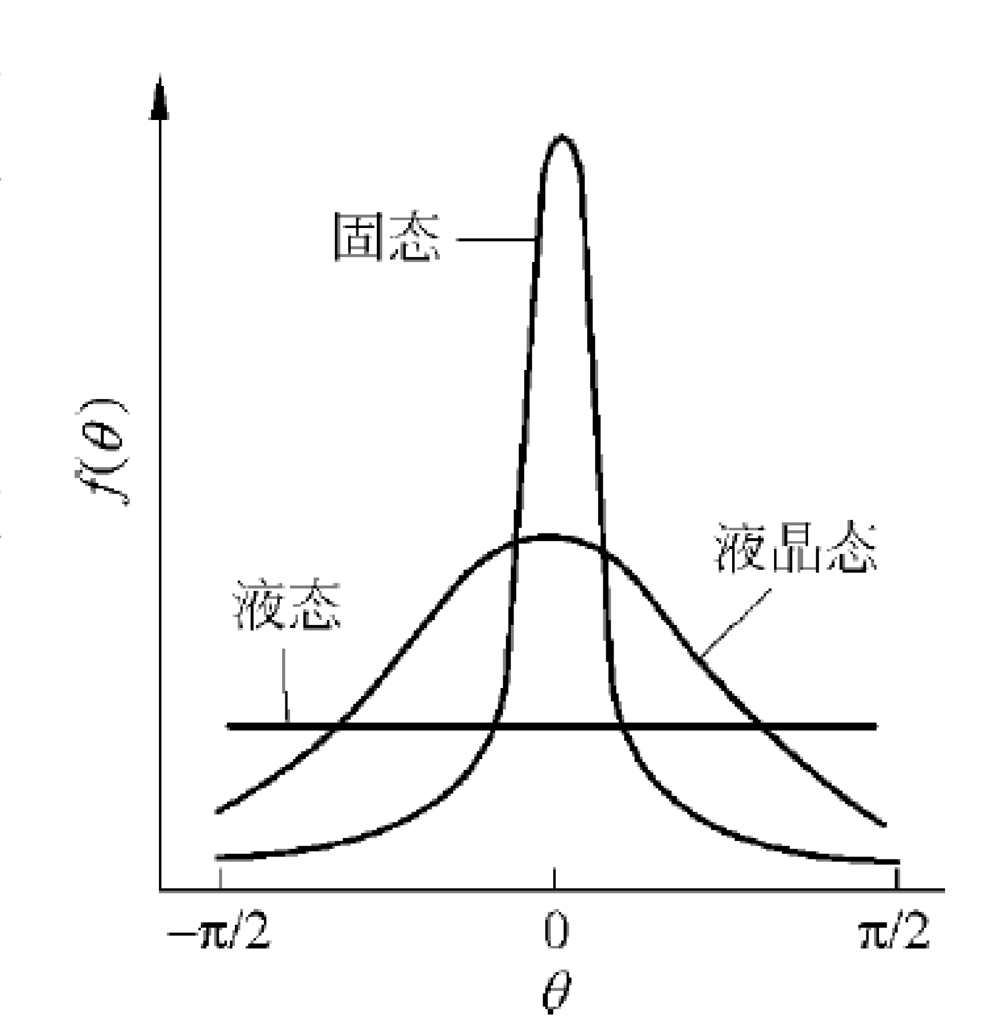
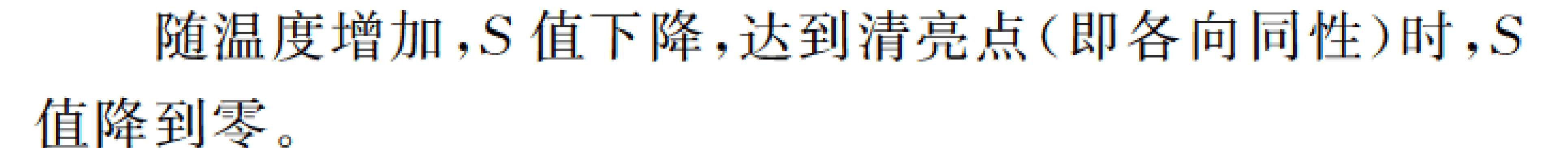


图 1.11 液晶分子取向分布

随温度增加,S 值下降,达到清亮点(即各向同性)时,S 值降到零。



除了温度对序参数的影响外,液晶分子的结构对序参数也有影响。例如,实验证明,S 值与分子结构中所含的环结构有关,刚性基团或使分子刚性增加的因素都能提高序参数。末端烷基链长度的增加将使序参数逐渐降低。分子极化度小,S 大;相反,分子易于极化,则 S 相应较小。

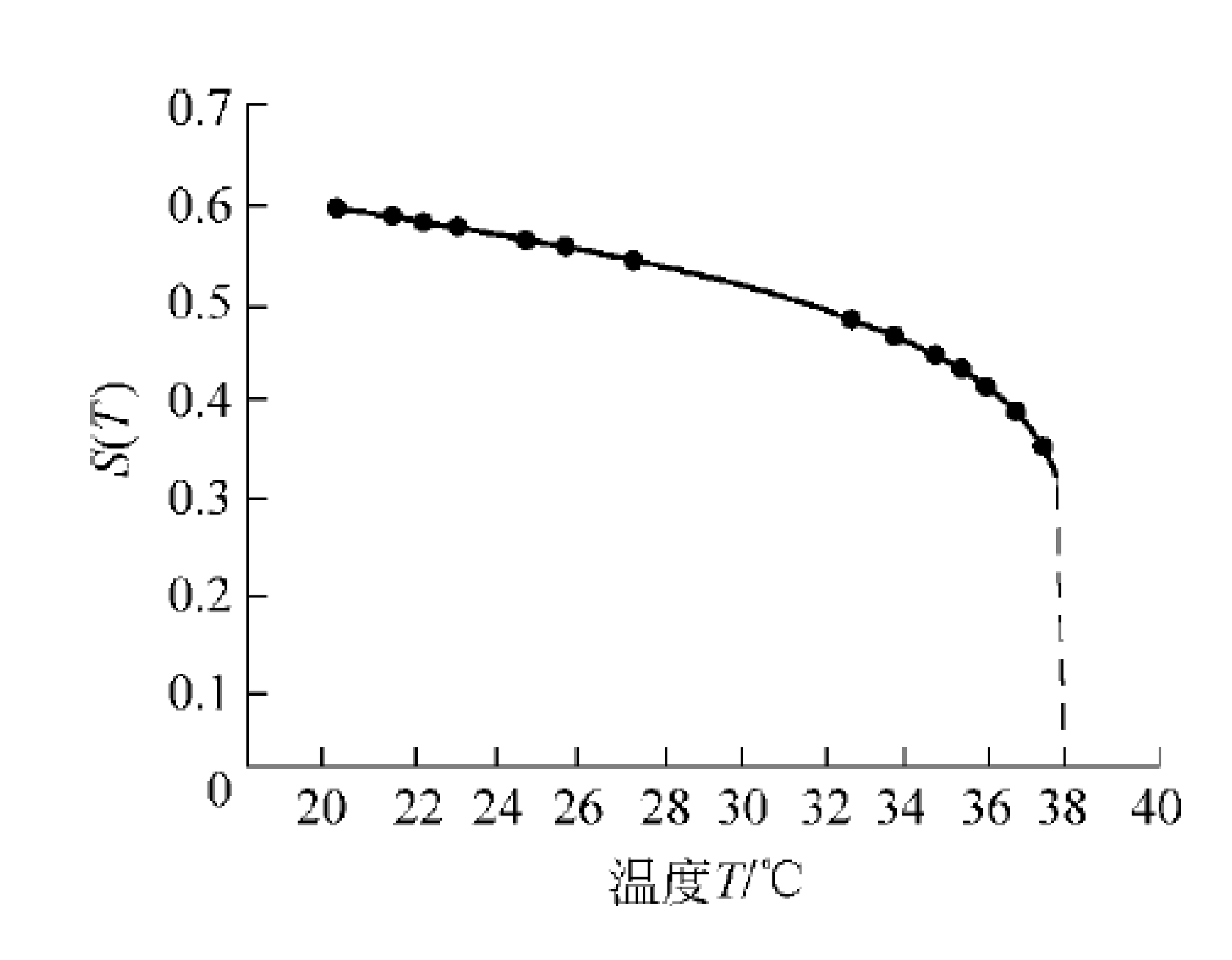


图 1.12 序参数随温度变化曲线(MBBA)

X 射线、紫外、红外和核磁共振技术都可用于测量序参数[32]。典型的液晶序参数 $S(T)$值随温度变化曲线见图 1.12[77]。在室温或室温附近,4-甲氧基亚苄基-4′-丁基苯胺(MBBA)是液晶相,序参数范围为 0.3~0.7,清亮点时,迅速降为零。

1.3.2 连续体理论

连续体理论是一种宏观理论。它不考虑在分子尺寸范围内的结构细节而把液晶看做一种连续介质。它最早是由 Oseen[10] 和 Zocher[11] 提出的,由 Frank[12] 经过修改而成,并把它表示为弹性变形理论。

液晶中描述分子取向的指向矢在外场作用下可以改变取向,而在外场移走后,通过分子间的相互作用,它又会弹性地恢复到原先的取向。这种指向矢形变的形式类似于固体的弹性变形,所以称为弹性变形,并引入相应的弹性常数。

根据液晶对称性,液晶中可以独立存在 3 种弹性形变:展曲、扭曲和弯曲形变,如图 1.13 所示。这 3 种形变与指向矢 $\boldsymbol{n}$ 的改变有关,展曲形变对应于$\nabla\cdot\boldsymbol{n}\neq0$,扭曲形变对应于$\nabla\times\boldsymbol{n}\parallel\boldsymbol{n}$,弯曲形变对应于$\nabla\times\boldsymbol{n}\perp\boldsymbol{n}$,这里$\nabla$是哈密顿算符。

连续体理论讨论的是在外场作用下,液晶平衡态的变化,即液晶中指向矢的变化情况。为此,需要引进一个与形变有关的自由能,通过求解自由能的最小值以获得在外场作用下的

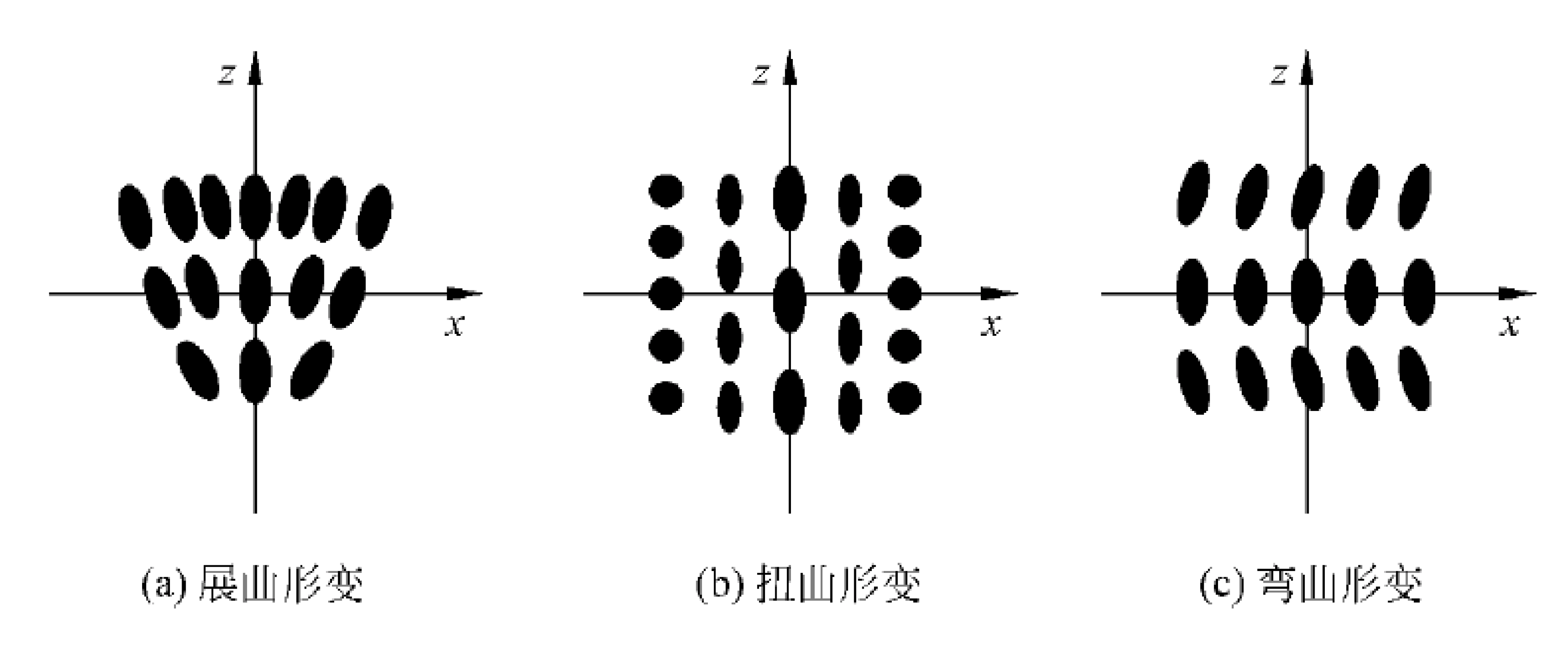


图 1.13 液晶 3 种弹性形变：展曲、扭曲和弯曲形变

平衡态。根据该理论，向列相液晶的弹性自由能可以表示如下：

$$f_d = \frac{1}{2}k_{11}[\nabla\cdot \boldsymbol{n}]^2 + \frac{1}{2}k_{22}[\boldsymbol{n}\cdot\nabla\times\boldsymbol{n}]^2 + \frac{1}{2}k_{33}[\boldsymbol{n}\times\nabla\times\boldsymbol{n}]^2 \tag{1.4}$$

式中，k_{11}、k_{22}、k_{33}分别为展曲、扭曲和弯曲弹性常数。

胆甾相由于存在自发螺旋结构，式(1.4)的第 2 项应该改为

$$\frac{1}{2}k_{22}\left(\boldsymbol{n}\cdot\nabla\times\boldsymbol{n}+\frac{2\pi}{P_0}\right)^2 \tag{1.5}$$

式中，P_0 是本征螺距。该式说明，无外场时液晶指向矢将自然扭曲，产生的螺距为 P_0。

近晶相中如果不存在缺陷，其$\nabla\times\boldsymbol{n}$ 为零，即不存在扭曲和弯曲形变。此外，由于近晶项具有位置有序性，还会存在与位移形变对应的形变能量等。

液晶的弹性变形理论在解释液晶在电磁场或外力作用下的响应以及讨论缺陷时非常重要。

1.3.3 外加电磁场所引起的 Freedericksz 转变

1. 磁化率各向异性与分子取向

在实际应用中，液晶通常置于两片玻璃组成的液晶盒内。液晶盒的内表面一般要经过处理，使得与它相接触的液晶的指向矢有确定的排列。这样，在讨论液晶对外场的响应时就必须考虑到液晶和表面取向层的相互作用。在许多情况下，取向层的影响是反抗电(磁)场对液晶的作用，其结果是有一个阈值场现象出现。只有当场强大于这个阈值场后，液晶的指向矢才跟随外场发生形变。这种存在阈值场现象的形变称为 Freedericksz 转变[13]。

对棒状分子而言，其分子长轴方向的磁化率 $\chi_{/\!/}$ 与垂直方向的磁化率 $\chi_{\perp}$ 不同，含苯环的向列相液晶一般都具有反磁性，所以，磁化率 $\chi_{/\!/}$、$\chi_{\perp}$ 的值为负值，而且 $|\chi_{/\!/}|<|\chi_{\perp}|$。

在这种磁化率各向异性的液晶上，如果外加一直流磁场 $\boldsymbol{H}$，则会形成如下所示的磁场能量密度 f_m：

$$f_m = -\frac{1}{2}\chi_{\perp} H^2 - \frac{1}{2}\Delta\chi(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{H})^2 \tag{1.6}$$

其中，第 1 项与主轴指向矢($\boldsymbol{n}$)的方向无关。第 2 项与 $\boldsymbol{n}$ 的方向有关系，且 $\Delta\chi=\chi_{/\!/}-\chi_{\perp}$ 为磁化率各向异性，$\boldsymbol{H}$ 为磁场向量。

对于一般的向列相液晶外加超越某一强度的磁场时（$H>H_c$），其分子轴将会趋向于平行磁场方向排列。因为这种液晶 $\Delta\chi>0$，由式(1.6)可知，$\boldsymbol{n}$ 与 H 平行时 f_m 为最小。如上所述，外加大于 H_c 的磁场时，液晶分子的排列会转变为其他的排列，而且其光学性质也会发生变化。这就是所谓的 Freedericksz 转变。

某种状态下的液晶分子排列，受外加磁场影响而形成某种形变时，液晶的全自由能 F 应该是磁性能 f_m（式(1.6)）和弹性能 f_d（式(1.4)）相加的体积积分：

$$F=\int(f_d+f_m)\mathrm{d}\tau \tag{1.7}$$

而外加磁场下的实际分子排列和 Freedericksz 转变的临界磁场 H_c，可由式(1.7)在适当的边界条件下，通过求其最小值而得到[79]。在3种不同情况下，求得的 H_c 通式如下：

$$H_c=\frac{\pi}{d}\left(\frac{k_{ii}}{\Delta\chi}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.8}$$

其中，d 为液晶的膜厚度；$\Delta\chi=\chi_{/\!/}-\chi_{\perp}$；$k_{ii}$ 为相应形变类型的弹性常数，其中 k_{11} 为展曲形变，k_{22} 为扭曲形变，k_{33} 为弯曲形变。

所以适当设计液晶盒中液晶的排列和外加磁场，可以测出 k_{11}、k_{22} 和 k_{33} 的数值。一般来说，k_{22} 值的测量要困难一些。

2. 介电各向异性与分子取向

外加电场时与外加磁场时相同，也会产生 Freedericksz 转变现象，使液晶分子排列发生形变，并使其光学性质变化，这是因为平行于液晶分子的介电常数 $\varepsilon_{/\!/}$ 与垂直方向的介电常数 $\varepsilon_{\perp}$ 不同所致。介电各向异性 $\Delta\varepsilon$ 对于液晶材料的各种应用都是非常重要的。

液晶的 $\Delta\varepsilon$ 有正、负之分，它与液晶分子的结构有关(后面将会提及)。其正、负值取决于分子的极化率 α 以及永久偶极矩 μ 相对于分子长轴的方向和大小。Maier[78] 等将 Onsager 对各向同性液体介电性质的公式推广应用于各向异性的液晶。导出直流电场下的 $\Delta\varepsilon$ 表达式：

$$\Delta\varepsilon=\varepsilon_{/\!/}-\varepsilon_{\perp}=4\pi NhF\left[\Delta\alpha-F\frac{\mu^2}{2kT}\times\frac{3}{2}(1-3\cos^2\beta)\right]S \tag{1.9}$$

式中，$\varepsilon_{/\!/}$、$\varepsilon_{\perp}$ 分别为平行和垂直于分子长轴方向上的介电常数；ε 为介电各向异性；μ 为永久偶极矩；S 为序参数；α 为极化度；T 为热力学温度，K；h 和 F 是 Onsager 理论中的因子；N 为浓度，$\mathrm{mol/cm^3}$；$\Delta\alpha=\alpha_{/\!/}-\alpha_{\perp}$ 为极化各向异性。式(1.9)中，第1项与分子极化相关，通常为正值；第2项与永久偶极矩有关，β 为永久偶极矩与分子长轴之间的夹角，当 $\beta<55°$ 时为负，当 $\beta>55°$ 时为正。

对具有介电各向异性 $\Delta\varepsilon$ 的液晶外加直流电场 $\boldsymbol{E}$ 时，会生成电能 f_e：

$$f_e=-\frac{1}{2}\varepsilon_{\perp}E^2-\frac{1}{2}\Delta\varepsilon(\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{E})^2 \tag{1.10}$$

式中，第1项与指向矢 $\boldsymbol{n}$ 的方向无关；第2项与其方向有关，$\boldsymbol{E}$ 为电场向量。

$\Delta\varepsilon>0$ 的液晶称为 p 型液晶，如外加大于某强度的电场（$E>E_c$）时，分子长轴会与电场方向平行排列，这是因为 p 型液晶时，由式(1.10)可推导出 $\boldsymbol{n}$ 与 $\boldsymbol{E}$ 平行时电能 f_e 为最低。相反，$\Delta\varepsilon<0$ 时（称为 n 型液晶），$\boldsymbol{n}$ 与 $\boldsymbol{E}$ 相垂直时电能 f_e 为最小。因此，$\boldsymbol{n}$ 型液晶时，外加

$E>E_c$ 的电场时，其分子长轴垂直于电场方向。

某种状态下的液晶分子排列，受外加电场影响而形成某种形变时，液晶的全自由能 F 应该是电能 f_e（式（1.10））和弹性能 f_d（式（1.4））相加的体积积分：

$$F=\int(f_d+f_e)\mathrm{d}\tau \tag{1.11}$$

而外加电场下的实际分子排列和 Freedericksz 转变的临界电场 E_c，可通过式（1.11）在适当的边界条件下，通过求其最小值而得到[24]。求得的 E_c 通式如下：

$$E_c=\frac{\pi}{d}\left(\frac{k_{ii}}{|\Delta\varepsilon|}\right)^{\frac{1}{2}},\quad i=1,2,3 \tag{1.12}$$

其中，d 为液晶的膜厚。分子平行排列时，$k_{ii}=k_{11}$；垂直排列时，$k_{ii}=k_{33}$；扭曲排列时，$k_{ii}=k_{11}+(k_{33}-2k_{22})/4$。

1.3.4 向错

液晶态常常表现有丝状、纹影状等织态结构，这些织构的本质是液晶分子聚集态内在结构缺陷[79]。而结构缺陷存在的形式和性质以及缺陷的程度对于材料的宏观性质和应用特性，如流变性质、力学性质，以及在种种其他外场（如电、磁）作用下的行为等，无疑是十分重要甚至是决定性的。

所谓“织构”是指液晶薄膜（通常夹于两片玻片之间）在正交偏振光显微镜下所观察到的图像，所以又称光学织构。织构产生自样品中存在的缺陷的干涉效应和材料中指向矢取向变化两者的结合。

“指向矢”是分子取向的一种表达方法，在液晶连续体理论中用来描述在一个无限小体积元内大量液晶分子的平均长轴取向。实际的液晶中指向矢并非是空间坐标的连续函数。由于分子排列上可能出现不连续情形，在奇异点、线或面上指向矢发生与晶体位错类似的不连续变化，这就是液晶的向错。

液晶的向错在正交偏振片下呈现出许多黑色消光刷子相交于一黑点的纹影织构，黑点周围通常有 4 条或 2 条黑色刷子。当旋转正交偏振片时，这些黑点即所谓的核心保持不动，而黑色刷子则随着正交偏振片的旋转沿相同（正向错）或相反（负向错）的方向转动。向错的强度定义如下：

$$S=\text{刷子数目}/4$$

通常的纹影织构分别对应于 $S=\pm1$ 和 $S=\pm1/2$ 的向错。由刷子连接的相邻向错大多数符号相反，一个试样中强度 S 的代数和趋于零。在偏光显微镜下，向错通常是呈静止状态的。当试样加热到接近向列相（N）—各向同性态（I）相转变温度时，向错开始慢慢运动起来，符号相反的向错相互吸引，最终合并消失（$S=0$）。有些情况下，强度为 S_1 和 S_2 的两个向错符号相同或向错符号相反但绝对值不相等时，可能合并成一个 $S=S_1+S_2$ 的新向错。

向错在显微镜下是暗的，这是由于光连续性被打断时的光散射。根据向错的空间维数，可以分为点向错、线向错和面向错 3 类。

对于上述实验观察结果，弹性变形理论[12]可以很好地解释。

液晶的向错出现的形式与其内含的能量有密切关系。二维取向的指向矢只有展曲弹性常数 k_{11} 和弯曲弹性常数 k_{33} 起作用。为了易于得到方程的解，通常假设两个弹性常数相等，

即 $k_{11}=k_{33}=k$。于是自由能密度为

$$f=\frac{1}{2}k(\nabla\cdot\boldsymbol{n})^2$$

假定为平面畸变，设 ϕ 是 $\boldsymbol{n}$ 与平面上确定方向的偏角，如图 1.14 所示。

于是平衡时，

$$\nabla^2\phi=0$$

其解的形式如下[80]：

$$\phi=S\theta+\phi_0$$

这个解是畸变场的解，而且这里设的待定常数就是向错的强度 S。其中 ϕ_0 是一个与 θ 无关的常数，同时，对单轴指向矢取向有序的场合：

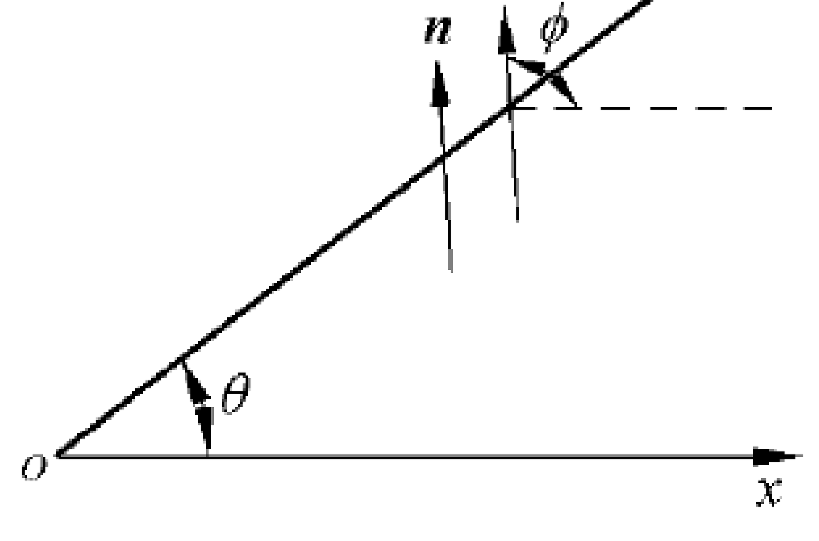


图 1.14 沿 θ 角极线上指向矢取向排列

$$S=\pm 1/2,\pm 1,\pm 3/2,\quad 0\leqslant\phi_0\leqslant\pi$$

从图 1.15 可以看到，当入射光与 x 轴成 ϕ 角方向偏振时，沿 θ 角极线上所有点的指向矢排列取向都一致，因而在整条 θ 角极线上的光线都不能透过检偏片，从而在 θ 角极线上出现一条黑色消光刷子。当 ϕ 角改变 $\pi/2$ 时，也同样得到一条消光刷子。所以两条连续的黑色刷子之间的夹角 $\Delta\theta=\Delta\phi/|S|=\pi/(2|S|)$。

图 1.15 中列出了几种典型的不同向错强度 S 的平面向错的图形。

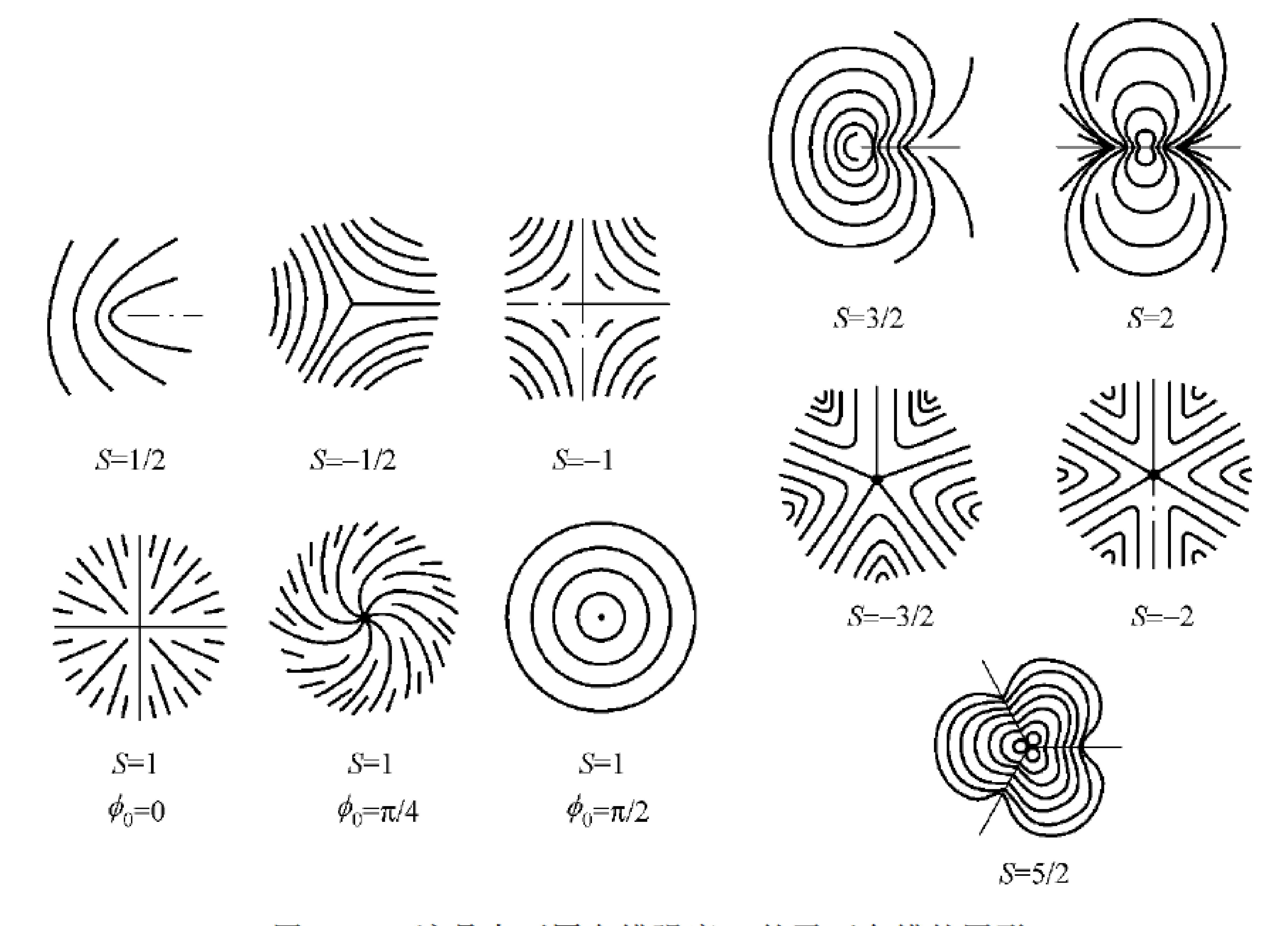


图 1.15 液晶中不同向错强度 S 的平面向错的图形

参考文献

[1] Reinitzer F. Monatsh Chem，1888，9：421

[2] Lehmann O. Z Physik Chem，1889，4：462

[3] Kast W. Landolt-Bornstein，Vol Ⅰ. 6th ed. Berlin：Springer，1960，266

[4] Demus D, Demus H, Zaschke H. Flussige Kristalle in Tabellen. Liepzig: Verlag Grundstoffind, 1974
[5] Chamdrasekhar S, Sadashiva B K, Suresh K A. Pramana, 1977, 9: 471
[6] 高鸿锦. 液晶. 化工百科全书. 北京: 化学工业出版社, 1998, 18: 655～679
[7] Wiener O. Ber, 1909, 61: 113
[8] Bose E. Z Phys, 1909, 10: 230
[9] Grandjean V. Z Phys, 1911, 12: 101
[10] Osen C W. Trans Faraday Soc, 1933, 29: 883
[11] Zocher H. Trans Faraday Soc, 1933, 29: 931～945
[12] Frank P C. Discuss Faraday Soc, 1958, 25: 19
[13] Freedericksz V, Zolina V. Trans Faraday Soc, 1933, 29: 919
[14] Born M. Chem Zentr, 1916, 11: 366
[15] Lichtennecker K. Z Physik, 1926, 27: 116
[16] Kast W. Z Physik, 1932, 76: 115
[17] Brown G H, et al. Chem Review, 1957, 57: 1049
[18] Maier W, Saupe A Z. Z Naturf, 1959, 14a: 882; 1960, 15a: 287
[19] Onsager L. Ann NY Acad Sci, 1949, 51: 627
[20] Flory P J. Proc Roy Soc, Ser A, London. 1956, 234: 73
[21] Williams R. J Chem Phys, 1963, 39: 384
[22] Kapustin A P, Vistin L K. Kristallograyiya, 1965, 10: 118
[23] de Gennes P G. Mol Cryst Liq Cryst, 1971, 12: 197
[24] de Gennes P G. The Physics of Liquid Crystals. Clarendon: Oxford University Press, 1975
[25] Heilmier G H, et al. Proc IEEE, 1968, 56: 1162
[26] Schadt M, Helfrich W. Appl Phys Lett, 1971, 18: 127
[27] Scheffer T J, Nehring. Appl Phys Lett, 1984, 45: 1021
[28] Snell A J, Mackenzie K D, Spear W E, Lecomber P G, Hughes A J. Appl Phys, 1981, 24: 357
[29] Helfrich W Z. Naturforsch, 1973, 28c: 693
[30] 欧阳钟灿. 从液晶显示到液晶生物膜理论: 软凝聚态物理在交叉学科发展中的创新机遇. 物理, 1999, 28(1): 20
[31] 谢毓章, 刘寄星, 欧阳钟灿. 生物膜泡曲面弹性理论. 上海: 上海科学技术出版社, 2003
[32] Vorlander D. Ber Deut Chem Ges, 1921, 54: 2261
[33] Friedel G. Ann Phys, 1922, 18: 273
[34] a. Gray G W, Harrison K J, Nash J A. Electron Lett, 1973, 130: 9
b. Gray G W. J Phys (Paris), 1975, 36: 337
c. Gray G W, Harrison K J, Nash J A. J Chem Soc Commun, 1974, 431
d. Gray G W, Mosley A. J Chem Soc Perkin, 1976, 11: 97
[35] Gray G W. Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals. New York: Academic Press, 1962. 1
[36] Meyer R B, Liebert L, Strzelecki L, et al. Ferroelectric liquid crystals. J Phys Lett, 1975, 36: L69～L71
[37] Clark N A, Lagerwall S T. Appl Phys Lett, 1980, 88: 899
[38] Chandrasekhar S, Sadashiva B K, Suresh K A. Pramana, 1977, 9: 471
[39] 周其凤. "甲壳型"液晶高分子研究进展. 中国科学基金, 1994, 256
[40] Zhou Q F, Li H M, Feng X D. Macromolecules, 1987, 20: 233
[41] 周其凤. 高分子通报, 1991, 3: 160
[42] Zhou Q F, Wan X H, Zhu X L, Zhang F, Feng X D. Mol Cryst Liq Cryst, 1993, 231: 107
[43] Brown G H. J Colloid Interface Sci, 1977, 58: 534
[44] deVries A, Fischel D L. Mol Cryst Liq Cryst, 1972, 16: 311

[45] Sackmann H, Demus D. Mol Cryst Liq Cryst, 1973, 21: 239
[46] Barrall E M, Goodby J W, Gray G W. Mol Cryst Liq Cryst, 1979, 49: 319
[47] Tatlor T R, Arora S L, Fergason J L. Phys Rev Lett, 1970, 25: 722
[48] Wise R A, Smith D H, Doane J W. Phys Rev, 1973, A7: 1366
[49] de Vries A. Structure and Classification of Thermotropic Liquid Crystals. In: Saeva F, ed. Liquid Crystals: The Fourth State of Matter. New York: Marcel Dekker, Inc., 1979
[50] Leadbetter A J, Mazid M A, Kelly B A, Goodby J W, Gray G W. Phys Rev Lett, 1979, 43: 630
[51] Moncton D E, Pindak R. Phys Rev Lett, 1979, A43: 701
[52] de Vries A. Mol Cryst Liq Cryst, 1973, 24: 337
[53] Diele S, Brand P, Sackman H. Mol Cryst Liq Cryst, 1972, 17: 163
[54] Gray G W, Jones B, Marson F. J Chem Soc, 1957, 393
[55] Demus D, Kunicke G, Neelson J, Sackmann H. Z Naiurjorsch, 1963, 23a: 84
[56] Etherington G, Leadbetter A J, Wang X J, Rray G W, Tajbakhsh A. Liquid Crystals, 1986, 1: 209
[57] de Vries A. Mol Cryst Liq Cryst, 1970, 10: 219
[58] Chistyakov I G, Chaikowsky W M. Mol Cryst Liq Cryst, 1969, 7: 269
[59] Stewart G W. Trans Faraday Soc, 1933, 29: 982
[60] Zocher H, Coper K. Z Phys Chem, 1928, 132: 195
[61] Chatelain P. Bull Soc Fr Mineral Cristallogr, 1943, 66: 105
[62] Berreman D W. Mol Cryst Liq Cryst, 1974, 23: 215
[63] Kahn F J. Appl Phys Lett, 1973, 22: 386
[64] Kahn F J, Taylor G N, Schonhorn H. Proc IEEE, 1973, 61: 823
[65] Haller I. Appl Phys Lett, 1974, 24: 349
[66] Janning J L. Appl Phys Lett, 1972, 21: 173
[67] Dreher R, Meier G. Phys Rev, 1973, A8: 1616
[68] Fergason J, Goldberg N, Nadalin R. Mol Cryst, 1966, 1: 315
[69] Porter R S, Johnson J F. In: Eirich F, ed. Rheology, Vol 4. New York: Academic Press, 1967
[70] Hornreich R M, et al. J Physique, 1980, 41: 335
[71] Sanp A. Mol Cryst Liq Cryst, 1969, 7: 59
[72] Armitage D, Price F P. J Physique Coll, 1975, 36: C1-113～C1-116
[73] Armitage D, et al. J Appl Phys, 1976, 47: 2335
[74] Brown G H, Wolken J J. Liquid Crystals and Biological Structures. New York: Academic Press, 1979
[75] Chapman D. Liquid Crystals and Biological Membranes. In: Saeva F, ed. Liquid Crystals: The Fourth State of Matter. New York: Marcel Dekker Inc., 1979
[76] Saupe A. Angew Chem Int Ed, 1974, 61: 947
[77] Dupre D B, Chapoy L L. J Chem Ed, 1979, 56: 759
[78] Maier W, Meier G. Z Elektrochem, 1961, 65: 556; Z Naturforsch, 1961, 16a: 262
[79] 董炎明. 高分子向列液晶态织构研究的进展. 湘潭大学自然科学学报, 1993, 15(3): 67
[80] Chandrasekhar S. In: March N, Torio M, ed. Polymers, liquid crystals and low-dimensional solids. New York: Plenum Press, 1984. 194

第 2 章



热致液晶的分子结构与性质

目前已经研制出为数不少的液晶物质，其中热致液晶分子结构虽然有许多相似之处，但每一个结构均由各种不同的方式组成，赋予它们特定的相态和相转换温度。另外，液晶分子的结构决定了液晶的物理性质，当某种液晶用于特定应用时，这些性质是相当重要的。所以，对于液晶分子的设计与合成需要特别用心，以产生所需的液晶相态和物理特性。

在众多的有机化合物中，仅有很少的部分显示出液晶相。液晶相的产生受立体空间和极性限制，只有特殊的分子结构才能呈现液晶相。

向列相液晶是所有液晶相中被广泛应用的最重要的一种，而近晶相却很少有商业上成功应用的例子。胆甾相虽在显示上有所应用，但也十分有限。之所以这样，都与液晶的结构与性能紧密相关。

棒状液晶的通式如图 2.1 所示。在图 2.1 中，A 和 B 为核心单元或骨架部分，有时以桥键 Y 连接。但多数情况下是直接相连的。同样，端基 R 和 R′，先接（端基连接基）X、Z 再与核心单元相连，但通常直接与核心相接。侧链 M、N 经常用于调整液晶相态和物理性质，以提高其适用性。

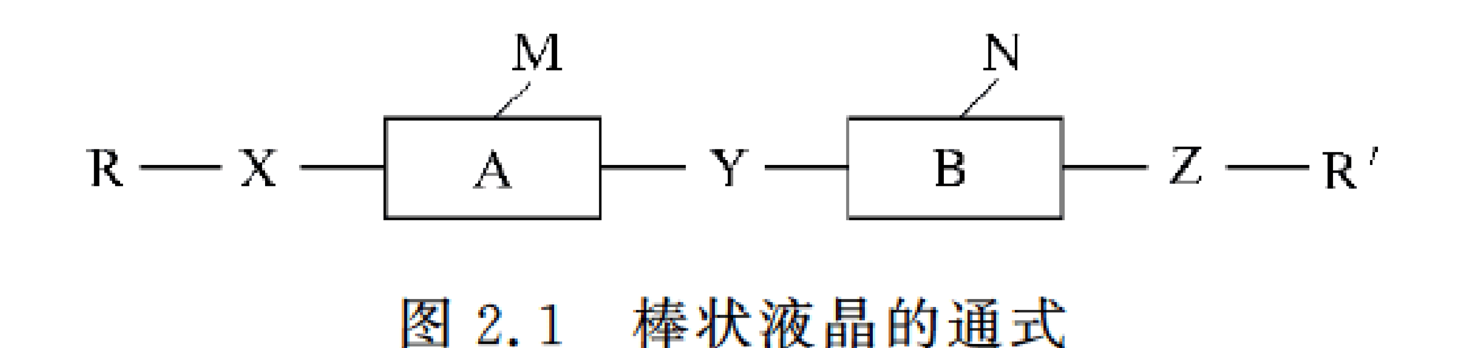


图 2.1　棒状液晶的通式

就是这种结构单元及其组合决定了化合物所呈现的液晶的相态和物理性质。这些分子结构具有某种程度的刚性是必要的，因为它能提供各向异性。它的核心单元是线性连接的环状系统，芳香族环（如 1,4-苯环、2,5-嘧啶环、1,2,6-萘环）最常见，但也可以是脂环烷（反-1,4-环己烷），这些环可以直接相连或通过桥键（$—CO_2—$、—C≡C—、$—CH_2CH_2—$）连接，但需要保持骨架的线性和极化率（$\Delta\alpha$）。只有刚性的骨架往往不足以产生液晶相，需要有些许柔软性，这样可以得到低的熔点，以及使中间相结构中的分子排列稳定。这种柔性由端基 R 和 R′提供，通常是直链烷基或烷氧基，也有一类端基通常是体积小的极性取代基（如 CN、F、NCS、NO_2）。偶尔，端基具有分叉，分叉可能是非极性（如 CH_3）或极性（CN、F、CF_3 的）。通常，这种设计的目的在于将手性引入分子。虽然引进侧链对形成液晶相不利，但为了物性的调整，许多侧链（如 F、Cl、CN、CH_3）还是常被使用，其中以氟取代基最有用，因为它兼具小尺寸和高负电性。

实际上不少液晶化合物同时呈现向列相和近晶相，因此，许多结构形态可以生成两种形式的液晶相，难以找出一般规律。但是最普通的规律是要生成向列相，需要用比较短的端基

(长的端基有利于分子层的层状排列)和一个具有高度轴向极化的分子才能实现。实验结果表明,端基产生向列相的顺序为:Ph＞$NHCOCH_3$＞CN＞OCH_3＞NO_2＞Cl＞Br＞$N(CH_3)_2$＞CH_3＞F＞H[1]。

通常,类似的结构特性可以用来产生所有形式的近晶相,其中,S_A 相是最普遍存在的近晶相(可能由于它是最无序的近晶相)。特殊的极性结构是产生倾斜近晶相所必需的。较为有序的近晶相通常不容易分类,所以常被简化为 S 或 S_X。很多化合物呈现出不同的近晶相,但没有一个化合物能呈现出所有的近晶相。不少近晶相化合物在高温时会转向向列相。

近晶相具有层状结构,比向列相更为有序。就分子结构而言,若要形成近晶相必须能在分子的侧面给予相互的吸引力,所以具有对称的分子结构有利于近晶相的形成。一些分子的核心单元全是芳烃或全是脂环烷,其端基为烷基或烷氧基,如果端基与核心相容性良好,那么就可以轻易地堆积成层状结构,形成近晶相。其中任一对称被破坏或核心单元相对于分子长度过长时,近晶相倾向于不稳定,而有利于形成向列相。另外,侧面的取代基倾向于破坏层状堆积,使近晶相不稳定,而产生向列相。事实上,任何变宽的核心单元(如 2,6-双取代萘)将破坏层状堆积,倾向于向列相。所以,如果结构没能调整以产生较有序的近晶相,当然就留下向列相。

为方便起见,将液晶化合物各相变温度以下列方式表示:

C_5H_{11}—⟨苯环⟩—⟨苯环⟩—CN

A

C 24.0 N 35.0 I [2]

C_5H_{11}—⟨苯环⟩—⟨苯环(F)⟩—⟨苯环⟩—C_3H_7

B

C 61.0 S_A 99.5 N 141.5 I[3]

C_4H_9—⟨苯环⟩—⟨苯环⟩—CN

C

C 48.0 (N 16.5) I[4]

$C_8H_{17}O$—⟨苯环⟩—CO(=O)O—⟨苯环⟩—CH=CH—⟨苯环⟩—CN

D

C 95 S_A 96 N 139 S_A 247 N 283 I

这里,用符号表示相应相态,C 表示结晶相,N 表示向列相,S_A 表示近晶 A 相,I 表示各向同性。两个相态符号之间的数字代表相转变温度(℃),单位℃省略。用( )表示单向变化。化合物 A 的熔点 24℃,清亮点 35℃,向列相范围有 11℃,可以双向互变。化合物 B 熔点 61.0℃,清亮点 141.5℃,在 99.5℃之前出现近晶 S_A 相,在 99.5~141.5℃之间存在向列相。化合物 C 熔点 48℃,向列相形成于过冷液体中,具有 16.5℃的稳定温度,不能双向互变,该相为单向变化。

化合物 D 熔点为 95℃,清亮点 283℃。其间出现两次近晶 S_A 相、两次向列相。这种液晶化合物在一个热力学过程中,重复出现一个以上相同相态的现象称做重入相现象。

2.1 核 心 单 元

核心单元一般由环体系构成,属于液晶化合物刚性部分,是最基本的结构骨架。大部分棒状液晶拥有芳烃环,常为 1,4-苯基,因为合成简单。2,5-嘧啶基和 2,6-萘基也不少见(见图 2.2)。

1,4-苯基　　2,5-嘧啶基　　2,6-萘基

图 2.2　芳烃环结构

曾经有不少学者认为向列相是由共轭环体系的极性造成的，而且极性越大清亮点也越高。但是向列相和近晶相一样，可以由酯基构成，其骨架部分为纯粹的脂烷环(图 2.3)。所以，极性与液晶的清亮点没有必然联系。

通常至少需要两个环才能生成液晶相，但是如果两个分子之间的氢键能够构成环，也可以出现例外。4-戊基苯甲酸二聚体就是这种例外的一种[5,6]。它是单环分子通过两个分子之间的氢键构成一个三环核心和两个戊基为柔性端基的液晶分子(图 2.4)。

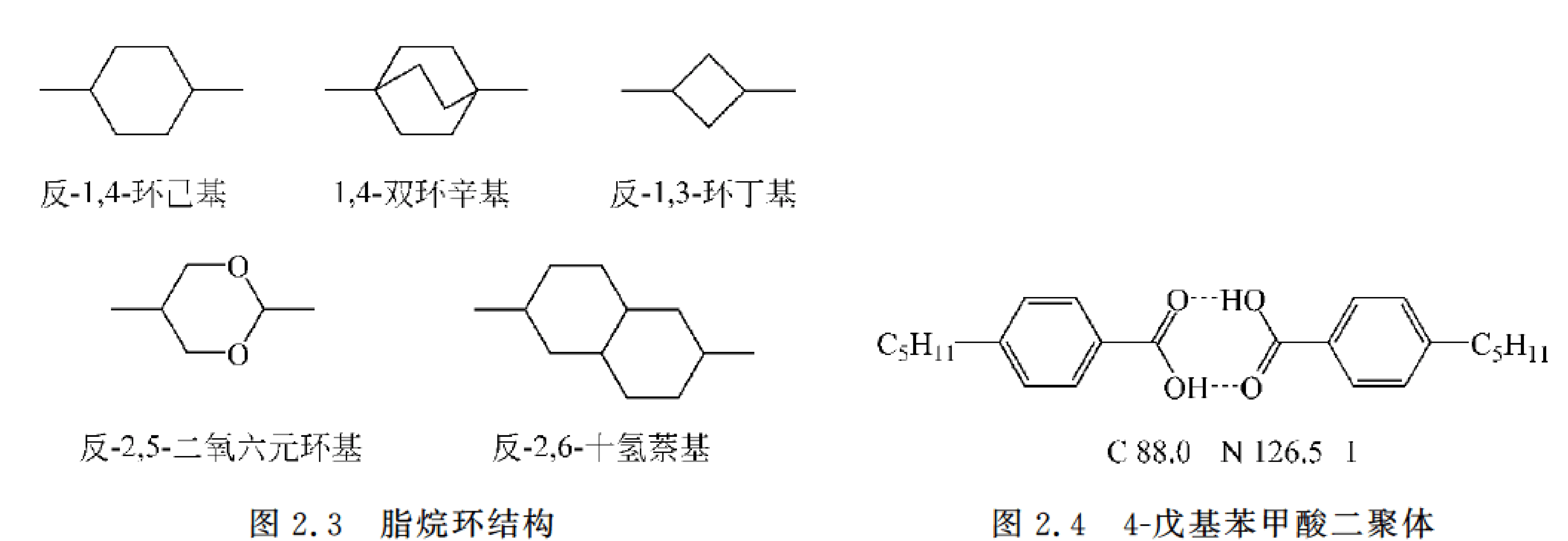


图 2.3　脂烷环结构　　　图 2.4　4-戊基苯甲酸二聚体

2.1.1　芳香环体系的变化对向列相稳定性的影响

表 2.1 表示具有端基氰取代基的液晶化合物的相变温度(T_{NI})。表中几个芳香环体系以氰基联苯(化合物 1)为基准作比较。使用嘧啶的杂环(化合物 2)造成 T_{NI} 微量增加，这可能是化合物 1 环间的立体屏蔽效应被去除，而两个芳环得以采取平面配置，使得环之间没有扭曲，这样可以提高轴上的极化能力，从而提高 T_{NI} 值。但是氮带来的极性增加造成高熔点，这是不利的。加上另一个芳环延长了线性核心，得到较大的长径比，也增加了极化的异向性，结果显然 T_{NI} 值大增。T_{NI} 值的增加量明显比熔点增加量大，生成具有较宽向列相温度范围的化合物 5。

尽管有高熔点问题，化合物 5 仍然应用于混配向列相混合物，作为增加向列相稳定温度的主要成分。2,6-取代的萘基也生成向列相。化合物 3、4 的萘延伸了核心环长度，虽有一个阶梯形结构而增加了宽度，但整体形状仍是线性。苯基萘化合物的 T_{NI} 值，介于较小的双苯环和较大的三苯环之间。萘所具有的线性延展与强的极化能力提高了 T_{NI} 值，但因增加分子宽度而略为减少。化合物 4 末端的氰取代基与高极化性的萘基相连，T_{NI} 值较另一结构的化合物 3 稍高。

表 2.1 芳烃环体系对 T_{NI} 值的影响 ℃

序号	分子式	C		N		I	参考文献
1	C_5H_{11} CN	•	24.0	•	35.0	•	7
2	C_5H_{11} N N CN	•	71.0	(•	52.0)	•	8
3	C_5H_{11} CN	•	84.0	•	126.5	•	
4	C_5H_{11} CN	•	68.0	•	130.0	•	
5	C_5H_{11} CN	•	130.0	•	239.0	•	9

说明：表内各化合物在相应相态符号下，标有"•"者表明存在该相态。圆括号表示单向相转变温度。

2.1.2 非芳烃环体系的变化对向列相稳定性的影响

表 2.2 考虑苯环与不同的非芳烃环连接（如环己烷、双环辛烷、二氧六环烷）对液晶的影响。早期认为极化率是向列相生成的主要原因。但是以反式环己烷取代苯（化合物 8），T_{NI} 值明显增加 20℃，使用双环辛烷（化合物 9）则更进一步将 T_{NI} 值提高 45℃。显然，这个结果与长久以来 T_{NI} 值因极化率增加而增加的说法相违背，但是这种说法仍然值得重视。脂烷环生成液晶相的能力，可能来自于它们在作空间填充时保持了方向。反式-1，4-环己烷环为锯齿状，双环辛烷为桶状，两者的结构都利于有效率地堆积。饱和的杂环也可用于生成向列相，使用二氧六环烷（化合物 10）得到与原来的环己烷（化合物 8）整体的 T_{NI} 值差别不大，因为氧的尺寸不够大，不足以瓦解生成向列相所需的分子排列。提升杂环单元尺寸为一个氧一个硫（化合物 11）增加了分子宽度，于是瓦解了分子轴向的堆积，尽管极化率提高，T_{NI} 值仍然减少。虽然有相当程度的过冷，两个硫的系统（化合物 12）仍然没能生成向列相，由于两个硫的尺寸大，更进一步破坏了向列相中的分子堆积。杂环提高了极性及熔点，这可从化合物 10～12 中看出。值得注意的是，仅仅 1，4-取代的环己烷的反式同分异构体呈现线性结构，也因此形成液晶。顺式同分异构体具有弯曲分子形状，不能产生有利于形成液晶的分子堆积。

表 2.3 考虑以反式环己烷环取代两苯环（化合物 13）的效果，它造成更稳定的向列相，虽然极化率减少很多。如果这些环己烷中的一个被双环辛烷环取代（化合物 14），向列相则更为稳定，观察化合物 1（Ph）、化合物 8（CH）和化合物 9（BCO）（见表 2.2）T_{NI} 值的改变，可以得出形成向列相的一般顺序：Ph＜ CH＜ BCO。如表 2.3 所示，脂环烷化合物（13、14）也维持这个顺序。基于这个顺序，化合物 15 的 T_{NI} 值比起化合物 8 预期要高出很多，但实际不然，氰基连接环己烷与连接苯环不同，会有一个极低的 T_{NI} 值。

表 2.2　不同的非芳烃环对 T_{NI} 值的影响　℃

序号	分　子　式	C		N		I	参考文献
1	C_5H_{11}—CN	•	24.0	•	35.0	•	7
6	C_5H_{11}—CN	•	48.0	•	61.0	•	10
7	C_5H_{11}—CN	•	35.0	(•	5.0)	•	11
8	C_5H_{11}—CN	•	31.0	•	55.0	•	12,16
9	C_5H_{11}—CN	•	62.0	•	100.0	•	13
10	C_5H_{11}—(O, O)—CN	•	56.0	(•	52.0)	•	14
11	C_5H_{11}—(O, S)—CN	•	74.0	(•	19.0)	•	15
12	C_5H_{11}—(S, S)—CN	•	98.0		(过冷至 28.0)	•	15

说明：圆括号表示单向变化。

表 2.3　反式环己烷基对 T_{NI} 值的影响　℃

序号	分　子　式	C		N		I	参考文献
8	C_5H_{11}—CN	•	31.0	•	55.0	•	12,16
13	C_5H_{11}—CN	•	62.0	•	85.0	•	17
14	C_5H_{11}—CN	•	104.0	•	129.0	•	18
15	C_5H_{11}—CN	•	<25	•	−25.0	•	19

对于脂烷环在芳环体系中，上述形成向列相顺序的少数例外是化合物 16[20] 和 17[13]，这可从与化合物 5 的 T_{NI} 值比较中看出(见表 2.4)。

出现环己烷环(化合物 16)会降低 T_{NI} 值，可能是因为比起巨大的三苯基体系(化合物 5)，极化率降低，但化合物 17 所损失的极化率被强烈提升向列相的双环辛基所掩盖。

表 2.4 在芳环体系中脂烷环对 T_{NI} 值的影响 ℃

序号	分 子 式	C		N		I	参考文献
5	C_5H_{11}—CN	•	130	•	239	•	9
16	C_5H_{11}—CN	•	96	•	222	•	20
17	C_5H_{11}—CN	•	159	•	269	•	13

从化合物 15 有格外低的 T_{NI} 值及其他许多例子中，可以导致这样一个结论：在结构上具有极化率高→低→高交替变化的分子不利于向列相的形成(事实上近晶相也一样)，特别是极化范围被一低的极化率所破坏。低极化率区往往是四面体(sp^3 碳)，高极化率区为平面(sp^2 碳)。这两种区域交替出现，影响分子堆积排列，而且交替出现的组合无法堆积在一起成为液晶所需要的结构。总而言之，所需要的是刚性线性系统，该系统由多种单元组成，而单元的配置对向列相和近晶相的稳定温度极为重要。

2.1.3 两个端基均为烷基时，环体系的变化对向列相稳定性的影响

前面讨论的均为末端有氰取代基的液晶化合物，多数核心环体系都能构成向列相。但非极性端基的双苯环化合物 18(表 2.5)是具有良好近晶相稳定性的液晶(相的形式未确定)。化合物 18 环体系为芳香族，可以提供良好的侧面吸引，这是形成近晶相所必需的。另外，对短核心单元而言，有适当长度的端基靠着彼此纠缠而提高近晶相的稳定性。这有利于近晶相结构的生成，也意味着不会生成向列相。同理，完全由脂肪环体系组成的类似化合物 19 也具有强烈形成近晶相倾向。事实上，化合物 19 的近晶相稳定温度比芳香族的 18 高。这结果比起端基为氰取代基的向列相不只是相吻合而且更加明显。化合物 19 的 S_B-I 相转变温度高得令人意外，这说明环己烷有足够能力去做层状堆积。化合物 20[22] 的环体系包含一个己烷环和一个苯环，由于两个明显不同的环互不相容，层状堆积不容易，结果近晶相稳定温度较化合物 18、19 低了许多，也出现了低稳定温度的向列相。化合物 20 的熔点相当低也反映了缺少分子间吸引力。

表 2.5 非极性端基对相转变温度的影响 ℃

序号	分 子 式	C		S		S		N		I
18	C_5H_{11}—C_5H_{11}	•	26.0	•	47.6	•	52.2			•
19	C_5H_{11}—C_5H_{11}	•	40.0			S_B	110.4			•
20	C_5H_{11}—C_5H_{11}	•	−0.8	(•	−8.0)			(•	−5.0)	•

三环体系具有较大的长径比，比二环的液晶稳定温度高，表 2.6 中化合物 21 有三个苯环而且三环在结构上互容，所以具有很高的近晶相稳定温度。一个环己烷与两个苯环结合(化合物 22)容易产生相分离，因此，近晶相稳定温度较低。但该化合物仍具有强的近晶相倾向，这反映出三环体系和两个连续芳香环有助分子作层状堆积的事实。

表 2.6　非极性端基三环体系的相转变温度　℃

序号	分子式	C	S_A	S_B	N	I	参考文献
21	C_5H_{11}—苯环—苯环—苯环—C_5H_{11}	• 192.0	• 213			•	23
22	C_5H_{11}—环己烷—苯环—苯环—C_5H_{11}	• 13.0		• 164.0	• 166.0	•	24,25
23	C_5H_{11}—十氢萘—环己烷—C_5H_{11}	• 70.0	• 90.5		• 140.5	•	
24	C_5H_{11}—十氢萘—苯环—C_5H_{11}	• 39.9			• 59.7	•	

环己烷萘烷(化合物 23)具有完全饱和的环体系，可期望能良好地作层状堆积，事实上它有 S_A 相存在。但其宽的分子减少了近晶相的稳定度，而产生大范围的向列相。但这宽的环体系包括苯环和饱和的萘环(化合物 24)时，近晶相则完全消除而得到低稳定温度的向列相。

2.1.4　弯曲的环体系

弯曲的环体系也能产生液晶相。化合物 25、26 含 2,5-硫杂重氮环及 2,5-噻吩环体系，虽然这些芳香族核心是弯曲的，但整个形状仍然长而窄。在化合物 25 中，由于高极化率产生了液晶相，杂环中的氮的侧边偶极与端基中醚基的氧，有助于分子倾斜，在高温时产生 S_C 相。弯曲的分子结构被认为可提高分子的倾斜排列(见图 2.5)。

图 2.5　弯曲的环体系

2.2　末端基团

末端基团最常用的是极性取代基(最明显的是氰基)或长而直的碳氢键(通常是烷基或烷氧基)。一般认为长的烷基或烷氧基在硬的环体系中加入了柔性，倾向于降低熔点而且有

助液晶相的存在。另外,烷基或烷氧基对分子取向的稳定性有帮助,这种稳定性对液晶相的生成是必要的。极性基团不一定会降低熔点,它也能给予分子间可观的吸引力而提供分子取向的稳定性。末端基团的选择是产生不同液晶种类的决定性因素,液晶的物理性质也与末端基团的选择有很大关系。

2.2.1 正烷基端基链

几乎所有的液晶分子中至少含有一个烷基末端基团。人们研究了许多同系列化合物,揭示了烷基链长与液晶相变温度之间的关系,其典型例子是烷基氰基联苯系列同系物与相变温度的关系,如表 2.7、图 2.6 所示。

表 2.7 烷基氰基联苯同系物的相变温度[4] ℃

化合物		相变温度						
序号	R	C		S_A		N		I
27a	CH_3	•	109.0			[•	45.0]	•
27b	C_2H_5	•	75.0			[•	22.0]	•
27c	C_3H_7	•	66.0			(•	25.5)	•
27d	C_4H_9	•	48.0			(•	16.5)	•
27e	C_5H_{11}	•	24.0			•	35.0	•
27f	C_6H_{13}	•	14.5			•	29.0	•
27g	C_7H_{15}	•	30.0			•	43.0	•
27h	C_8H_{17}	•	21.5	•	33.5	•	40.5	•
27i	C_9H_{19}	•	42.0	•	48.0	•	49.5	•
27j	$C_{10}H_{21}$	•	44.0	•	50.5			•

说明:[ ]表示虚拟(外推)相变温度;( )表示单向相变温度。

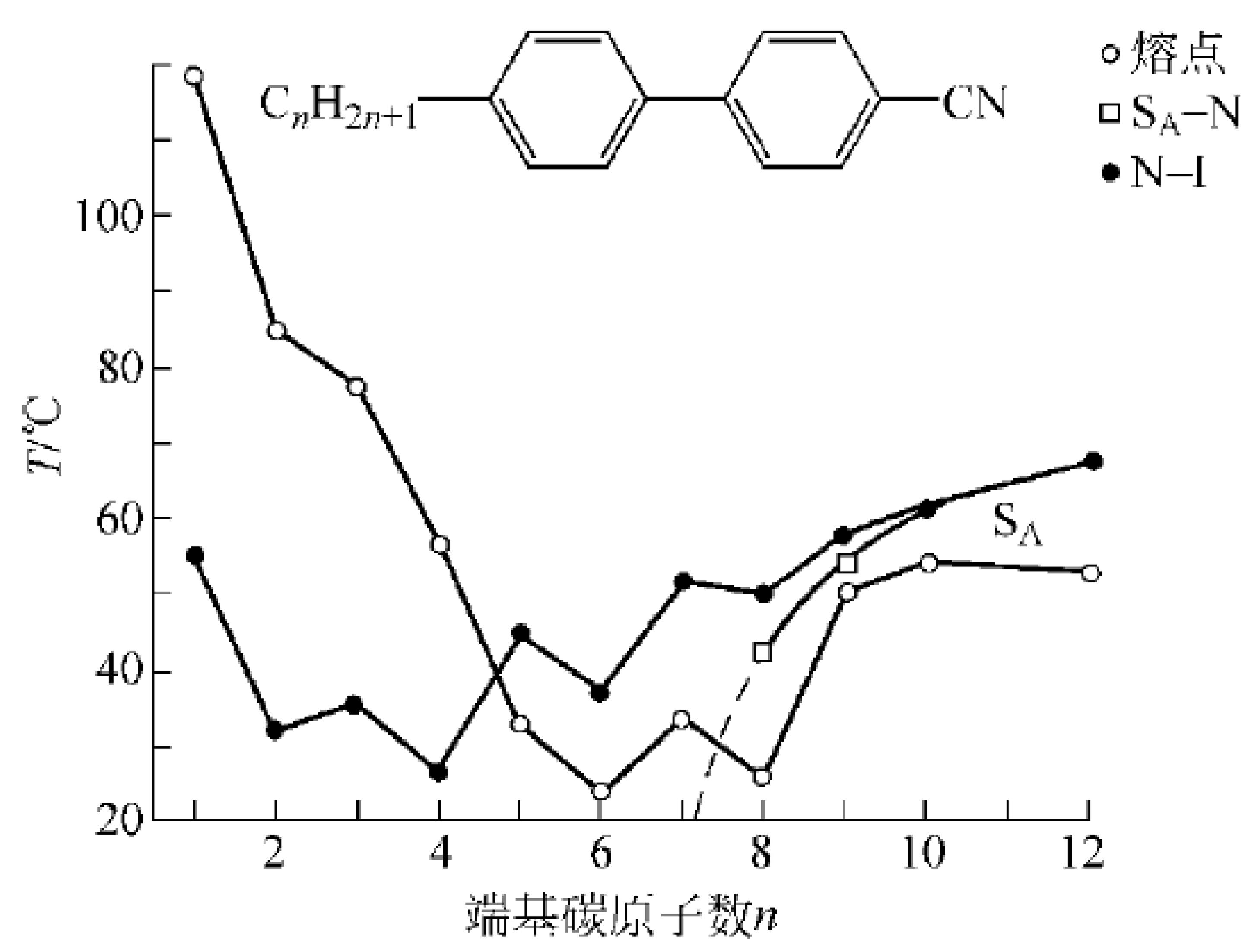


图 2.6 4-正烷基-4′-联苯氰系列烷基链长与温度的关系

由图 2.6 可见,这些化合物的熔点是不规则的,且无法进行预测,大约在 C_5 时达到最小值。然而,N-I 相变温度曲线常常是一条明显的奇偶交叉效应曲线,偶数碳原子化合物的

T_{NI}值相对较低，奇数碳原子化合物的 T_{NI}值较高。对于短烷基链来说，碳原子数奇、偶之间的 T_{NI}值交替效应是非常明显的。

这种交叉效应存在的原因大致为：在奇数碳原子链中，末端的 CH_3 基团拉长了分子长轴，而在偶数碳原子链中，末端的 CH_3 基团倾向于使分子偏离线性结构。这种偏离线性结构使得 T_{NI}值减少，同时熔点也降低。当末端链长增加时，近晶相倾向会增加，甚至最后消除了向列相。这是因为长链彼此吸引且纠缠，有利于层状堆积形成近晶相。

2.2.2　其他不同的端基链

表 2.8 列出了一系列带有一定长度的链的反-4-环己烷苯基氰化物（28～44）。在这些只有氧原子位置不同的醚类物质（29～32）中，只有化合物 32 显示出了向列型液晶相[16,26～29]，其非共轭氧原子离分子中心较远。不过，它的熔点要比相应的反-4-(4-氰基苯基)-4-戊基环己烷（28）的熔点高。因此，向列型液晶相的温度范围就非常狭窄了。而两个碳氧键（$CH_2—O—CH_2$）之间的夹角也与亚甲基取代氧的碳碳键（$CH_2—CH_2—CH_2$）之间的夹角非常相似。因此，可以认为在特定的化合物的链的末端的非共轭氧原子对清亮点的影响是因为分子的极性而非位阻效应。

表 2.8　化合物(28～44)的相转变温度　℃

R—(环己基)—(苯基)—CN							
序号	R	C		N		I	参考文献
28		•	30	•	55	•	16
29	O	•	60			•	26
30	O	•	23			•	26
31	O	•	42			•	26
32	O	•	52	•	55	•	26
33	*E*	•	16	•	59	•	27
34	*Z*	•		[•	−144]	•	27
35	*E*	•	16	[•	−67]	•	27
36	*Z*	•	−8	[•	−54]	•	27
37	*E*	•	60	•	74	•	27
38	*Z*	•	33	(•	−14)	•	27

续表

序号	Z	C		N		I	参考文献
39		•	30	(•	10)	•	27
40		•	86	[•	1.5]	•	26
41	O	•	84			•	28
42	O	•	66	(•	59)	•	28
43	O O	•	56			•	29
44	O O	•	128	(•	119)	•	29

说明：圆括号表示单向相转变温度，方括号表示虚拟(外推)相转变温度；*E*、*Z* 表示一对对映体。

对端基有碳碳双键的化合物而言，液晶相转变的温度、粘滞系数、双折射率、弹性和介电常数等物理性质的大小，随着碳碳双键位置和分子构型的不同而改变，如表 2.8 中所列反-4-烯基环己烷-4′-苯基氰化物(33～39)。这个发现对超扭曲型液晶显示器(STN-LCD)的液晶混合物的成功发展非常重要[31~33]。分子间之所以有液晶相转变温度和其他物理性质的极大不同，主要是因为这些端基具有双键的分子结构和形状不同所形成的空间效应。相应的乙炔衍生物的虚拟清亮点仅仅略高于 0℃。这也许是因为炔基不处在轴心的位置上，增加了分子的宽度，从而减少了对性质有影响的分子长与宽的比率。

两个官能团连接起来产生的意想不到的，也是非直接的影响，即一个极性官能团和一个具有位阻效应的官能团，相结合之后对化合物介晶性产生影响，这种影响在某种程度上通过具有不同位置的氧原子和碳碳双键的醚的同分异构体的相转变温度体现出来(见表 2.8)。醚(41)不是液晶，而醚(42)在高于反-1-(4-氰基苯基)-4-戊基环己烷(41)相转变温度的条件下表现出了单向的液晶性质。酯(43)也不是液晶，然而，与之有关的含有酯基(COO)(44)和另外的碳碳双键的化合物，则表现出了很高的清亮点，尤其是那些只有两个六元环的化合物。这可能是因为即便存在柔性的反-1,4-双取代的环己烷环，分子的刚性和共轭键的延伸相互结合也会有好处。

2.2.3 分叉的端基链

端基链分叉对液晶的表现有明显的影响。端基分叉的影响是破坏分子的堆积，通常会降低熔点，减少液晶的稳定。典型的影响如表 2.9 中化合物 45 和 46 所示。熔点一般不会降得那么明显。一旦分叉靠近中心(45)，会提高破坏程度，结果形成低的熔点，以致使液晶相无法稳定。链的加长和让分叉远离中心(46)，可减少分叉的影响。但液晶的稳定度仍比没有分叉的类似化合物低，而且熔点也要低一些(比较 27g)。比较化合物 47 和 48 可见，化合物 48 的分叉并没有改变熔点多少，但液晶相的稳定性大大降低，而且相态也不同。

表 2.9　端基链分叉对液晶的影响　　℃

序号	分　子　式	C	S_C	S_A	N	I
45	CN	• 4		(• −50	• −30)	•
46	CN	• 28		(• −20	−10)	•
47	F F C_7H_{15} C_5H_{11}	• 56	• 105.5	• 131	136.0	•
48	F F C_5H_{11}	• 64	• 86		100.5	•

当支链中心是手性时，化合物具有光活性，除了胆甾醇的衍生物外，液晶分子中的不对称基团可以通过手性醇或酸引入，如通过 2-辛醇、2-异丁醇或 α-氯烷基羧酸引入。具有这种基团的液晶分子呈现胆甾相而不是通常的向列相。这种材料在液晶显示中得到了广泛的应用，如在主体液晶中含有 0.5%(质量分数)的 CB15(见表 2.10)时，可以引入长螺距，能够防止反扭曲的产生。在 STN 显示中，使用这些材料来产生特定的扭曲角度。当使用浓度较小时，对液晶混合物的粘度并没有太大的影响，但是，它们确实能够影响阈值电压和陡度。当含量为 2%～5%时，可以产生较大扭曲的手性向列相(N^*)，其螺距的典型值为几个微米(μm)，这些混合物也是染料胆甾-向列相变显示的基础。在较大浓度下(螺距约 1μm)，可用于胆甾-向列散射显示。CB15 不显示液晶相，但是由于它结构上与液晶相似，所以在低浓度下使用并不明显地降低主体液晶的 N-I 的相变温度。

表 2.10　手性添加剂的性能参数[30]

添加剂代号	分 子 结 构	相变温度/℃	HTP①/μm^{-1}
CN	* $C_8H_{17}COO$	C 26 Ch 41 I	−4.4
S-811	$C_6H_{13}O$—COO—COO*	C 48 I	−13.3
R-811	S-811 的对映体	C 48 I	+13.3

续表

添加剂代号	分子结构	相变温度/℃	HTP①/μm^{-1}
C-15	(结构式) O CN	C 154 I	−1.6
CB-15	(结构式) CN	C 4 Ch −30 I	+9.6
S-1011	(结构式) C_5H_{11} COO OOC C_5H_{11}	C 134 I	−39.5
R-1011	S-1011 的对映体	C 134 I	+39.5

① HTP 值是指光活性添加剂对液晶化合物的扭曲能力。其定义为 HTP=1/pc，p 为螺距大小，即液晶分子的指向矢充分旋转一个螺旋的高度，c 为光活性添加剂的质量分数。

2.3 中心桥键

中心桥键是指连接液晶分子环体系的基团(如图 2.7 所示)，它的作用是增长分子的长度以及增大分子的长宽比，以利于提高液晶的相变温度；影响分子的极化度和柔韧性，如产生或破坏共轭体系形成。桥键基团必须保持分子的线性，桥键基团所含的原子数一般为 2 或 2 的倍数，双键必须保持反式结构，否则失去液晶态。

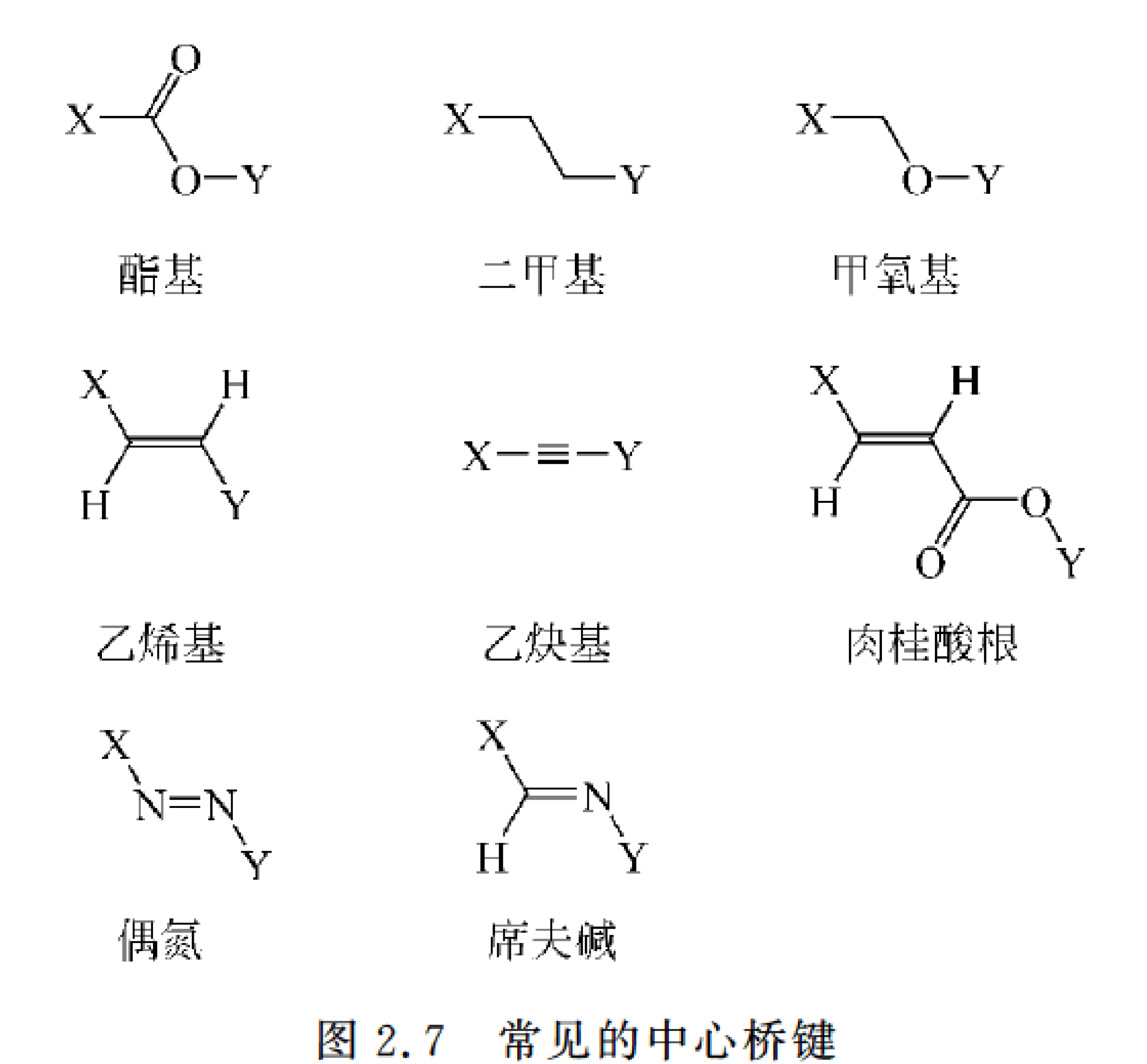


图 2.7 常见的中心桥键

2.3.1　早期桥键

传统上，桥键用于扩展分子核心的长度和极化度，以取得较宽的液晶稳定范围。通常具有桥键的化合物比直接链接的比较容易合成，因为桥键提供了一个合成的连接点。所以，桥键引入许多重要的化合物，偶氮(—N═N—)及席夫碱(—C═N—)是早期桥键的例子。这些桥键用于连接两个芳香族核心单元，而共轭效果延伸到这种较长的分子，以致提高分子的极化率。

为便于比较，以烷基取代的联苯氰(化合物 1)为基准(表 2.11)。化合物 49、50、51 在两个苯环中各加上一个连接基，结果使化合物呈现较高的向列相稳定温度，但熔点也较高。

表 2.11　早期桥键　　℃

序号	分　子　式	C		N		I	参考文献
1	C_5H_{11}—⬡—⬡—CN	•	24.0	•	35.0	•	7
49	C_5H_{11}—⬡—C(H)=N—⬡—CN	•	46.4	•	75.0	•	
50	C_5H_{11}—⬡—N=N—⬡—CN	•	89.0	(•	86.5)	•	
51	C_5H_{11}—⬡—N(O)N—⬡—CN	•	91.0	•	126.0	•	

对于两边端基都是非极性的情况，同样以化合物 20 为基准(表 2.12)，化合物 20 存在近晶相，由于在两个苯环中间加入桥键后，桥键赋予一个阶梯状的线性核心结构，增加了分子的宽度，不利于层状排列。结果使化合物 52、53 出现向列相。偶氮及席夫碱连接的化合物其相变温度有利于制备室温向列相化合物，但这类桥键易于光分解或潮解，现在很少有用。

表 2.12　端基都是非极性时桥键的影响　　℃

序号	分　子　式	C		S		S		N		I	文献
20	C_5H_{11}—⬡—⬡—C_5H_{11}	•	26.0	•	47.6	•	52.2			•	22
52	C_5H_{11}—⬡—C(H)=N—⬡—C_5H_{11}	•	34.5	(•	32.0)			•	43.7	•	
53	C_5H_{11}—⬡—N=N—⬡—C_5H_{11}	•	49.5					(•	38.0)	•	

2.3.2　常见几种桥键

酯基(—CO_2—)是最普遍用的连接基(见表 2.13)，因为它较为稳定，容易合成，而且能

够提供低熔点的有用液晶。由于羰基的π电子,使得连接基成平面,而且具有一定程度的极化度,但是酯基并非是一个完全的共轭单元。酯基可以连接两个芳香环或一个烷基环和一个芳香环。酯基是多功能的连接基,能用于许多不同的场合。为了了解酯基对氰基双苯环体系的影响,还是以化合物 1 作参照物。化合物 54 因为有酯基连接明显地提高了向列相的稳定温度,不过熔点提得更高(表 2.13)。结果变成了一个单向变化的向列相化合物,酯基使分子成了阶梯状结构但仍保持线状,阶梯状结构增加分子宽度,因而降低了向列相的稳定温度,但分子长度的延伸弥补了这不利因素。酯基提高了极性,这是熔点升高的原因,但这也多少帮助向列相的生成。前已提到酯基是共轭而且共面的基团,如果与其相类似的饱和的四面体连接基(甲氧基、化合物 55 及双甲基、化合物 56)相比较,可以看到甲氧基和双甲基把分子中的两个高极性区隔开,使得化合物 55、56 的向列相稳定温度变得相当低,而三者的熔点却相差无几。

表 2.13 酯基桥键 ℃

序号	分 子 式	C		N		I
54	C_5H_{11}—C₆H₄—C(=O)O—C₆H₄—CN	•	64.5	(•	55.5)	•
55	C_5H_{11}—C₆H₄—CH₂O—C₆H₄—CN	•	49.0	[•	−20]	•
56	C_5H_{11}—C₆H₄—CH₂CH₂—C₆H₄—CN	•	62.0	[•	−24]	•

反-1-烷基-4-(4-氰基苯基)环己烷具有一系列非常出色的物理性质因而适合于 TN-LCD。因此,人们在环己烷和 PCH-5(10)的苯环之间建立起中心桥键来组成结构相似的化合物(表 2.14),试图通过这样使得这些物理性质有所加强。然而,从显示器的角度来看,除了反-1-烷基-4-[2-(4-氰基苯基)乙基]环己烷(PECHs),即 PECH-5(58)外,其余的性质相差不大。

当上述 3 个连接基用来连接一个反式环己烷和一个苯环时,情况则有些不同。这时酯基(化合物 57)用来加长分子长度和增加极化度,从而使化合物 57 比化合物 8 有更高的 T_{NI} 值(表 2.14)。事实上,这种效应与前已见到的化合物 54 类似,只是连接环己烷的 T_{NI} 值更高。但是,四面体的甲氧基(化合物 60)和双甲基(化合物 59)在这个体系中没有隔开两个极化区,因此化合物 59、60 的 T_{NI} 值并不低,而且双甲基连接的化合物 59 成了双向互变的向列相。

对于有环己烷的化合物而言,双甲基与甲氧基在结构上与环己烷骨架类似,二者均为 sp^3 结构,四面体,所以极化区没有被分隔,提供了较好的分子关联性。

化合物 61 含烯基桥键,显然可以提高分子极化度,并延长分子长度而保持线性,结果 T_{NI} 值很高。如果桥键换成乙炔,仍然可以保持分子的刚性、线性和极化度,并延伸分子长度。结果化合物 62 的 T_{NI} 值比化合物 8(没有桥键)高出许多,但仍比化合物 61(烯基桥键)

低，因为桥键共轭效果较差，极化度也低。

表 2.14　环己烷和 PCH-5 苯环间的桥键　℃

C_5H_{11}-环己烷-Z-苯环-CN

序号	Z	C		N		I	参考文献
57	—C(=O)—O—	•	55	•	81	•	34
58	—O—C(=O)—	•	74	(•	67)①	•	35
8	—	•	30	•	59	•	16
59	—CH₂CH₂—	•	45	•	55	•	36
60	—CH₂O—	•	74	(•	49)	•	36
61	—CH=CH—	•	54	•	107	•	37
62	—C≡C—	•	41	•	73	•	37
63	—CH₂CH₂CH₂CH₂—	•	51	(•	39)	•	38
64	—CH=CHCH₂CH₂—	•	40	(•	39)	•	38
65	—CH₂CH₂CH₂O—	•	63	(•	54)	•	38
66	—CH=CHCH₂O—	•	64	(•	43)	•	38

说明：圆括号表示单向相转变温度。

① 在 58℃时单向 S_X-S_B 转变。

化合物 64、66 的烯基桥键离苯环较远，共轭传递不起作用，所以 T_{NI}值都较低。

桥键通常由两个原子中心组成。过长的中心桥键导致分子刚性降低，熔点、清亮点降低，介晶相温度范围变窄，尤其是端基为 F 原子时甚至失去液晶相。但在某些情况下，四原子中心桥键提高了液晶化合物的性能，唐洪等人作了有益探索[39]。

2.3.3　桥键对液晶形态的影响

以上讨论的桥键，一般只影响液晶相列相（T_{NI}值），而不会影响液晶存在的形式。但是如果一个化合物的端基具有两个烷基或烷氧基，则会倾向于以近晶相存在。使用桥键破坏分子堆积不利于近晶相的形成，而有利于产生向列相。化合物 18 是很强的近晶相，一旦引入酯基桥键，产生阶梯结构，瓦解了层状排列，相对于端基增加核心长度而得到向列相（67）（表 2.15）。在化合物 20 的环己烷和苯环之间引入酯基桥键，也会得到较高的 T_{NI}值。而化合物 20 本身则同时存在稳定性较低的近晶相和向列相。

表 2.15　桥键对液晶形态的影响　　℃

序号	分　子　式	C		S		N		I
18	C_5H_{11}—C₆H₄—C₆H₄—C_5H_{11}	·	26.0	·	47.6	·	52.2	·
67	C_5H_{11}—C₆H₄—C(O)O—C₆H₄—C_5H_{11}	·	34.8			(·	26.0)	·
20	C_5H_{11}—C₆H₁₀—C₆H₄—C_5H_{11}	·	−0.8	(·	−8.0)	·	−5.0	·
68	C_5H_{11}—C₆H₁₀—C(O)O—C₆H₄—C_5H_{11}	·	36.0	(S_A	29.0)	·	48.0	·
69	$C_8H_{17}O$—C₆H₄—C(O)O—C₆H₄—OC_8H_{17}	·	63.0	S_C	74.0	·	91.0	·
70	C_5H_{11}C(O)O—C₆H₄—C₆H₄—CN	·	53.0			·	70.5	·

酯桥键是一种极性基，能帮助层状堆积并生成近晶相，但仅仅当端基链都够长时才这样。酯桥键提供一侧面的偶极，若端基为烷氧基时，则产生近晶相(S_C)，其中的分子倾斜，这种酯桥键的化合物已用于铁电液晶。化合物 69 与化合物 67 结构上十分相似，但前者的两个端基都够长，而且通过酯和醚中的氧构成了共轭体系。就是这些轻微但重要的结构变化，赋予一个完全不同的中间相性质，长链使分子堆积稳定，侧面偶极使所形成的近晶相变成倾斜的了。

酯基也用于连接端基与核心单元。不过它并不作为桥键看待，而是与端基一起当作端基单元。化合物 70 与化合物 54 相比较，可以看到酯基在这个位置出现，会降低熔点，大大增加 T_{NI} 值。酯基并不全部共轭，所以化合物 54 中的双苯环的极化率被破坏。但是化合物 70 中双苯环与端基之间有连接基，造成了较大且易于极化的核心。

关于中心桥键，应当强调的是，对于热致液晶它不是必需的。也就是说，在许多情况下，核心单元中的苯环或其他类型的环可以直接连接，而且可能更好、刚性更强、更稳定。还有就物理性质而言，桥键的影响并非都有利于生成所需要的液晶材料。例如，有的桥键来源不稳定，甚至于被广泛认为稳定的酯基桥键仍是一个弱的连接。虽然如此，桥键还是广泛用于修饰熔点及液晶行为，它们确实影响液晶的物理性质。酯基在端基为氰基的化合物中可提高介电各向异性，但在其他体系中却产生负的介电各向异性。在所有例子中，酯基桥键会增加粘度，但这不利因素常被其他有利因素所抵消。酯基桥键因为破坏纵向极化率，所以减少了双折射。相反，那些可以延伸纵向极化率的桥键(如乙烯基、乙炔基)提高双折射。

2.4　侧向取代基

常见的液晶分子中，往往会引入一些不同的侧向取代基，目的在于调节液晶的中间相态或物理性质。侧向取代基是接在线性分子侧面的基团，通常与芳香环相接，但也有引入烷烃环的。事实上，端基链的侧链，如甲基氟和氰等基团，也被认为是侧向取代基。

线性的液晶分子引进侧向取代基，可以想象一定会破坏分子的堆积，降低液晶相的稳定度。但实际情况要复杂一些。可能影响分子性质的有侧向取代基的大小、极性和取代的位置。一般而言，由侧向取代基造成 T_{NI} 值的降低与取代基的大小成正比而与极性无关。如果侧向取代基是极性的，侧向取代基引起的近晶相稳定温度降低量会有部分抵消。因为层状堆积虽然因尺寸增加有所破坏，而极性增加却有助于层状堆积。

最常见的侧向取代基是氟取代基。氟取代基的尺寸最小（1.47Å，$1Å=10^{-10}m$），只有氢比它小，这种侧向取代基可能有能力造成立体效应。此外，氟取代基为高极性（4.0D）。这种特殊的立体与极性效应的结合，能够显著影响分子的物理性质，而又不至于降低太多的液晶稳定温度。而氯取代基很少用作侧向取代基，因其与碳之间的键长较长，比氟取代基所产生的极性大；而且氯取代基尺寸较大，会降低液晶稳定温度并造成高粘度。

侧向取代基的作用，一是影响液晶分子的相态及相变温度，二是影响液晶的物理性质。

表 2.16 列出 3 个液晶化合物，化合物 71 和 72 分别含有一个和两个氟侧向取代基。与化合物 54 比较，发现化合物 71 氟侧向取代基使熔点和 T_{NI} 值明显下降。这是侧向取代基的典型效应。若引入第二个氟侧向取代基，化合物 72 将进一步减少 T_{NI} 值，但熔点仅些微改变，这也是氟侧向取代基十分典型的效果。

表 2.16　侧向取代基的影响　　℃

序号	分子式	C		N		I	粘度	极性	Δε
54	C_5H_{11} O O CN	•	64.5	(•	55.5)	•	47cP	5.9D	40.1
71	C_5H_{11} O O F CN	•	30.5	[•	24.5]	•	33cP	6.6D	41.0
72	C_5H_{11} O O F CN F	•	29.5	[•	−8]	•		7.2D	61.0

从表 2.16 对 3 个液晶化合物的比较中，可以看出氟侧向取代基对化合物物理性质的影响。无疑，引入侧向取代基对于降低粘度、提高分子极性和介电各向导性都有好处。

氟侧向取代基的位置对相转变温度和相的形态具有决定性的影响。但是氟侧向取代基如果处于某些特殊环境，它的作用可能就会被大部屏蔽掉，分子拓宽程度减小，例如表 2.17 就是这样的例子。

表 2.17 氟侧向取代基被屏蔽的例子 ℃

序号	分 子 式	N		I
73	C_5H_{11} O O C_5H_{11}	•	64.5	•
74	C_5H_{11} O F O C_5H_{11}	•	65.0	•

化合物 74 中，氟侧向取代基所处的位置恰好与酯基的桥键相近。本来酯基就拓宽了分子，双环辛烷体积庞大加上酯基就更增加了它的宽度，苯环内侧引入氟侧向取代基受屏蔽后只能使 NI 值些许增加。当然，如果苯环外侧引入氟侧向取代基情况就不一样了。

参 考 文 献

[1] Gray G W, Winsor P A. Liquid Crystals and Plastic Crystals, Vol 1. Chichester, England: Ellis Horwood, 1974

[2] Gray G W, Harrison K J, Nash J A. Electron Lett, 1973, 9: 130

[3] Chan L K M, Gray G W, Lacey D. Mol Cryst Liq Cryst, 1985, 123: 185

[4] Gray G W. Advanced in Liquid Crystal Materials for Applications. Poole, England: BDH Special Publication, BDH Chemicals Ltd., 1978

[5] Brynmor J. J Chem Soc, 1993: 1874

[6] Bradfield E, Brynmor J. J Chem Soc, 1929: 2660～2661

[7] Gray G W, Harrison K J, Nash J A. Electron Lett, 1973, 9: 130

[8] Boller A, Cereghetti M, Schadt M, Scherrer H. Mol Cryst Liq Cryst, 1977, 42: 215

[9] Gray G M, Harrison K J, Nash J A. J Chem Soc Commun, 1974: 431～432

[10] Inukai T, Inoue H, Sato H. US Patent, 4211666. 1978

[11] Osman M A, Revesz L. MoL Cryst Liq Cryst, 1982, 82: 41

[12] Eidenschink R, Erdmann D, Krause J, Pohl L. Angew Chem Int Ed Engl, 1977, 16: 100

[13] Gray G W, Kelly S M. J Chem Soc Perkin Trans, 1981, 2: 26

[14] Demus D, Zaschke H. Mol Cryst Liq Cryst, 1981, 63: 129

[15] Haramoto Y, Kamogawa H. Chem Lett, 1985, 1: 79

[16] Eidenschink R, Erdmann D, Krause J, Pohl L. Angew Chem, 1977, 89: 103

[17] Eidenschink R, Erdmann D, Kause J, Pohl L. Angew Chem Int Ed Engl, 1978, 17: 133

[18] Gray G W. Abstract, 12th Arbeitstagung Flussigkristale. Friburg, Germany, 1978

[19] Villiger A, Boller A, Schadt M. Z Naturforsch, 1979, 34B: 1535

[20] Eidenschink R, Krause J, Pohl L. Ger Pat 2,701,591. 1978; Chem Abs, 1978, 89: 215085e

[21] Gray G M. J Phys(Paris), 1975, 36: 337

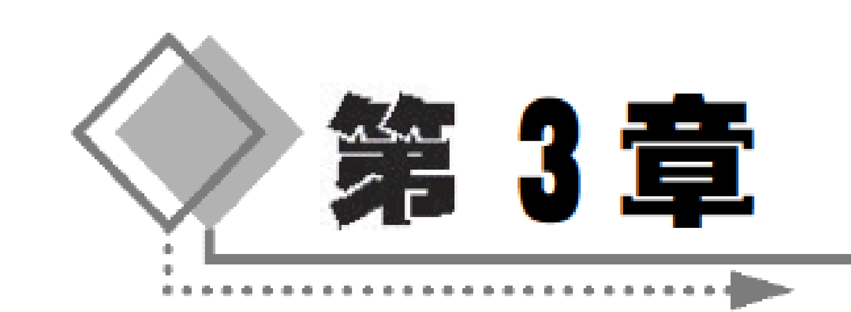
[22] Osman M A. Z Naturforsch, 1983, 38A: 693

[23] Schubert H, Lorenz H J, Hoffmann R, Franke F. Z Chem, 1966, 6: 337

[24] Eidenschink R. Kontakte(Darrastadr), 1979, 1: 15

[25] Eidenschink R, Romer M, Allen F V. In: Griffin A C, Johnson J F, ed. Liquid Crystals and Ordered Fluids. New York: Plenum Press, 1984. 737

［26］ Buchecker R，Schadt M. Mol Cryst Liq Cryst，1987，149：359
［27］ Petnilka M，Schadt M. Mol Cryst Liq Cryst，1985，131：109
［28］ Kelly S M，Germann A，Buchecker R，Schadt M. Liq Cryst，1994，16：67
［29］ Kelly S M，Schadt M，Seiberle H. Liq Cryst，1995，18：581
［30］ 高鸿锦，董友梅，等. 液晶与平板显示技术. 北京：北京邮电大学出版社，2007. 67
［31］ Schadt M，Buchecker R，Villiger A，Leenhouts F，Fromm J. Trans IEEE，1986，ED-33：1187
［32］ Schadt M，Petrzilka M，Gerber P R，Villiger A. Mo Cryst Liq Cryst，1985，122：241
［33］ Schadt M，Buckecker R，Muller K. Liq Cryst，1989，5：293
［34］ Deutscher H J，Kusche F，Konig S，Kresm H，Pfeiffer D，Wiegeleben A，Wulf J，Demus D. Z Chem，1977，17：64
［35］ Sugimori S，Sato H，Inukai T，Furakawa K. Get Pat Appl，DE-OS 3 029 378. 1981
［36］ Cart N，Gray G W，McDonnell D G. Mol Cryst Liq Cryst，1983，97：13
［37］ Petmilka M. Mol Cryst Liq Cryst，1984，111：329
［38］ Kelly S M. Liq Cryst，1991，10：273
［39］ 唐洪，胡刚，徐寿颐. 三环酯类四原子中心桥键液晶的合成与性质. 功能材料，1998，29(4)：410～412



第 3 章



液晶的物理性质及其测定方法

测定并了解液晶材料的各项物理性质是液晶化学研究，尤其是涉及液晶显示基础研究所必需的，对于发展液晶材料产业也是十分必要的。本章所涉及的各项物理性质，主要针对液晶显示而言，用于其他方面的液晶材料的物理性质及其测定方法将分散在有关章节介绍。

3.1 液晶相的表征和相变温度测定

3.1.1 液晶相的表征

要测定某一物质是否具有液晶性质，可通过一简便方法即可做出判断。这个方法就是将试样充填于一内径为 1～2mm 的玻璃毛细管中，观察在升温和降温过程中该样品的外观变化。若存在液晶相，则在固相和透明的液相之间，可观察到一种混浊半透明的液体状态。同时，这种办法还测出熔点和清亮点这样的相变温度，尽管精度可能不高。

如果要准确测定液晶的相变化，就要用偏光显微镜观测。用偏光显微镜可以观察到各种液晶相所特有的双折射光学织构。

在偏光显微镜下，液晶薄膜会呈现出各种绚丽多彩的图案，这就是织构。不同的液晶相织构各不相同，所以常用来表征液晶相。实际上这些织构是各种典型液晶缺陷的集合[1～3]。1.3.4 节提到的向错就是液晶缺陷的一种。

典型的光学织构有下列几种[4]。

(1) 条纹织构

向列相液晶常常显示出条纹织构，如图 3.1 所示。它是分子非一致性取向的结果。它们是一些从奇异点或线发出的暗黑色逐渐变宽的黑刷，而又终止于另一奇异点或线上，这些奇异点或线就是向列相的向错。它的强度与黑刷的数目有关，可见 1.3.4 节的讨论。

近晶 A 相和 B 相也常见条纹织构。

(2) 平面织构

这是胆甾相液晶所特有的一种织构，如图 3.2 所示。它是由于胆甾相液晶沿光轴方向强烈的旋光性造成的，这种选择性光反射，呈现出鲜艳夺目的色彩。它的变化与样品的温度有关。

(3) 焦锥织构

在胆甾相和近晶相中还可以存在焦锥织构。有两类焦锥织构，一是扇形织构，另一是多边形织构。它们分别由图 3.3 和图 3.4 所示。

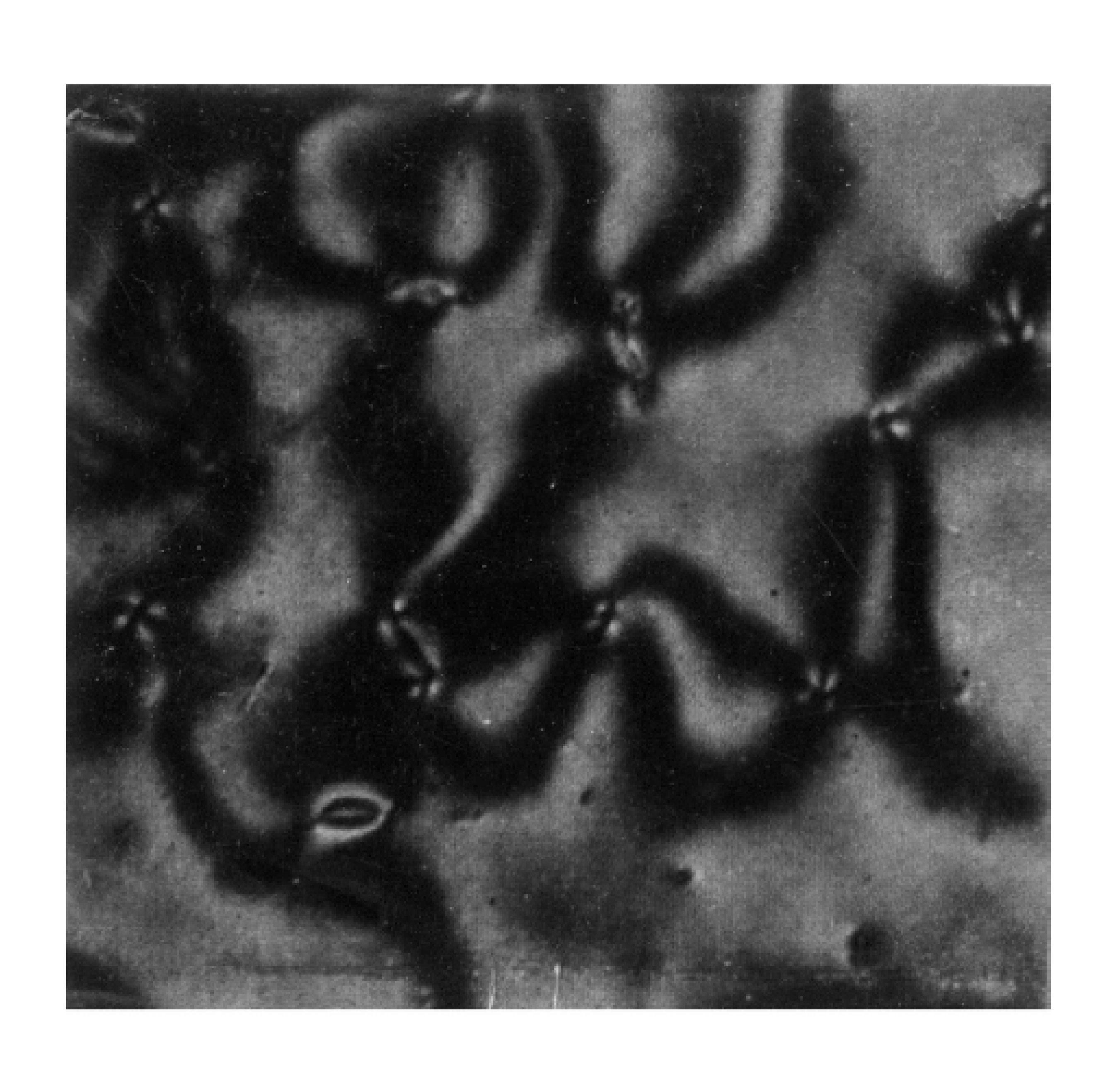


图 3.1　向列相条纹织构，交叉的偏振片，5-正己基-2-(4-癸基-苯基)-嘧啶，20℃，×500

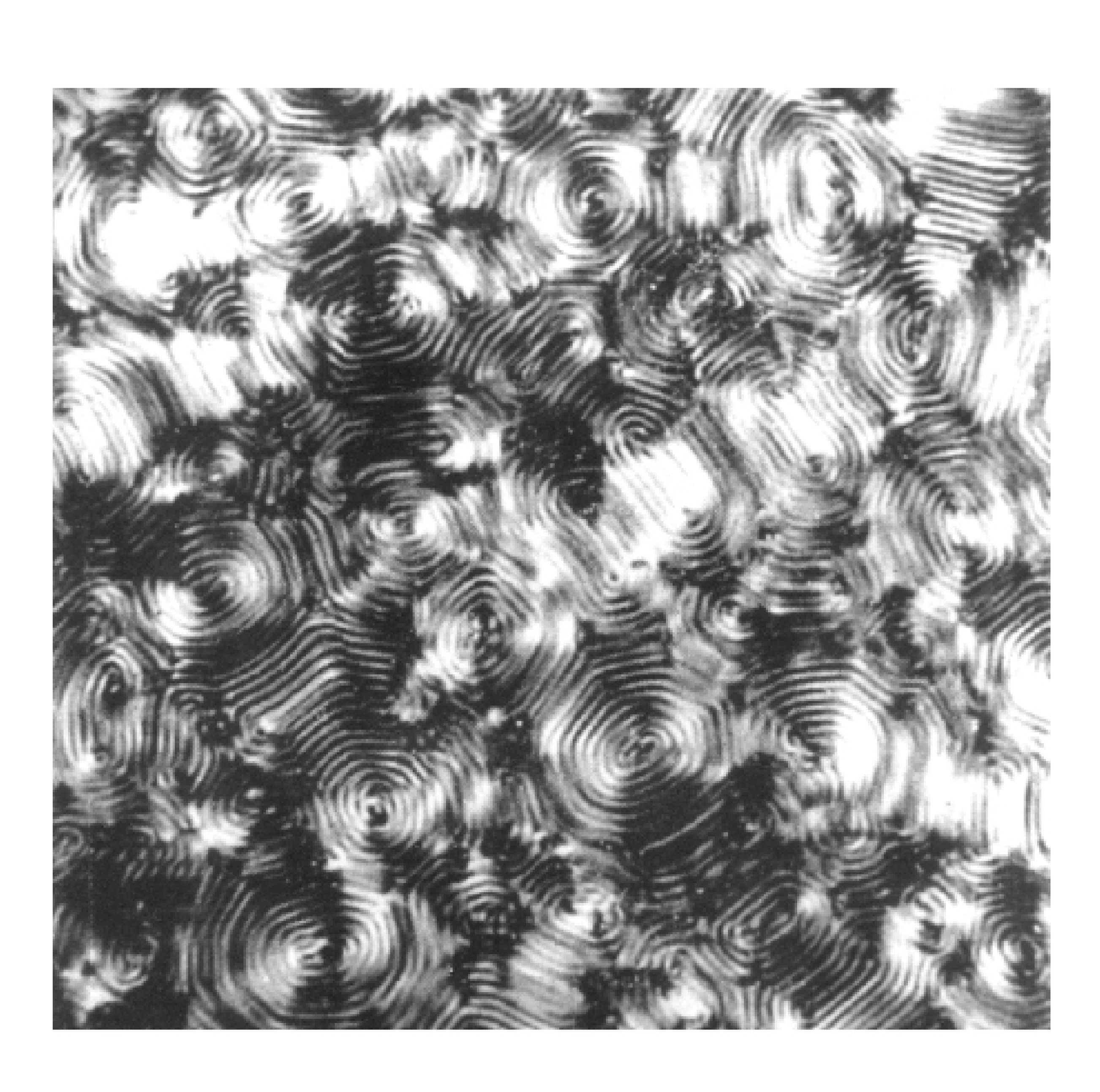


图 3.2　胆甾相双螺旋多边形织构，聚焦在表面，交叉偏振片，混合物掺杂胆甾醇肉桂酸酯，20℃，×150

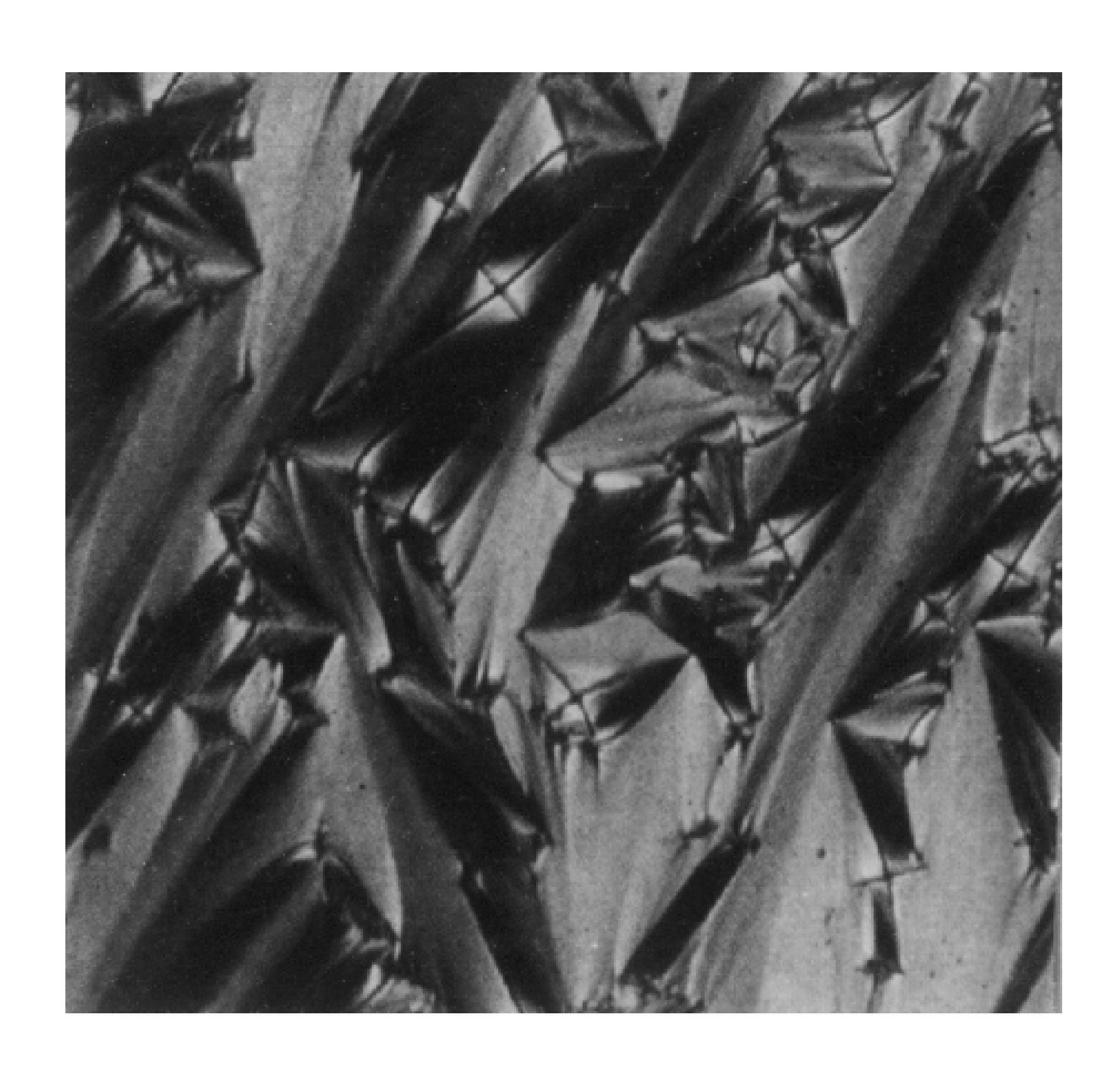


图 3.3　胆甾相扇形焦锥织构，交叉偏振片，3-甲基-2，6-双（4-乙氧基苄叉)-环己酮，112℃，×100



图 3.4　S_A，多边形织构，聚焦于下表面。交叉偏振片，二正庚基-4，4-氧化偶氮肉桂酸酯，165℃，×100

胆甾相和近晶相液晶都可能显示焦锥织构，原因在于二者都具有某种严格周期性。这个周期性相当于胆甾相的螺距，或者近晶相的层间距。但是因为胆甾相液晶的螺距对环境温度过于敏感，胆甾相的焦锥织构比近晶相液晶的织构更不规律。

（4）指纹织构

胆甾相液晶中还存在指纹织构，如图 3.5 所示。指纹的间距与胆甾相液晶螺距相当。它有时与扇形织构共生。

（5）镶嵌织构

镶嵌织构如图 3.6 所示。很多高度有序近晶相都呈现这种织构。这种织构被边界清晰但不规则的边界分成一个个小块，每一个小块的颜色、光学性质相同。这是由于它的分子排列一致，形成一系列畴的缘故。这也是它们具有长程有序的一种反映。但是它们各小块之

间的颜色却不尽相同,原因是不同畴的取向不同,从而造成类似多晶固体中的一个个晶粒,它们被晶粒边界所隔开,在不同区域,排列取向不同。

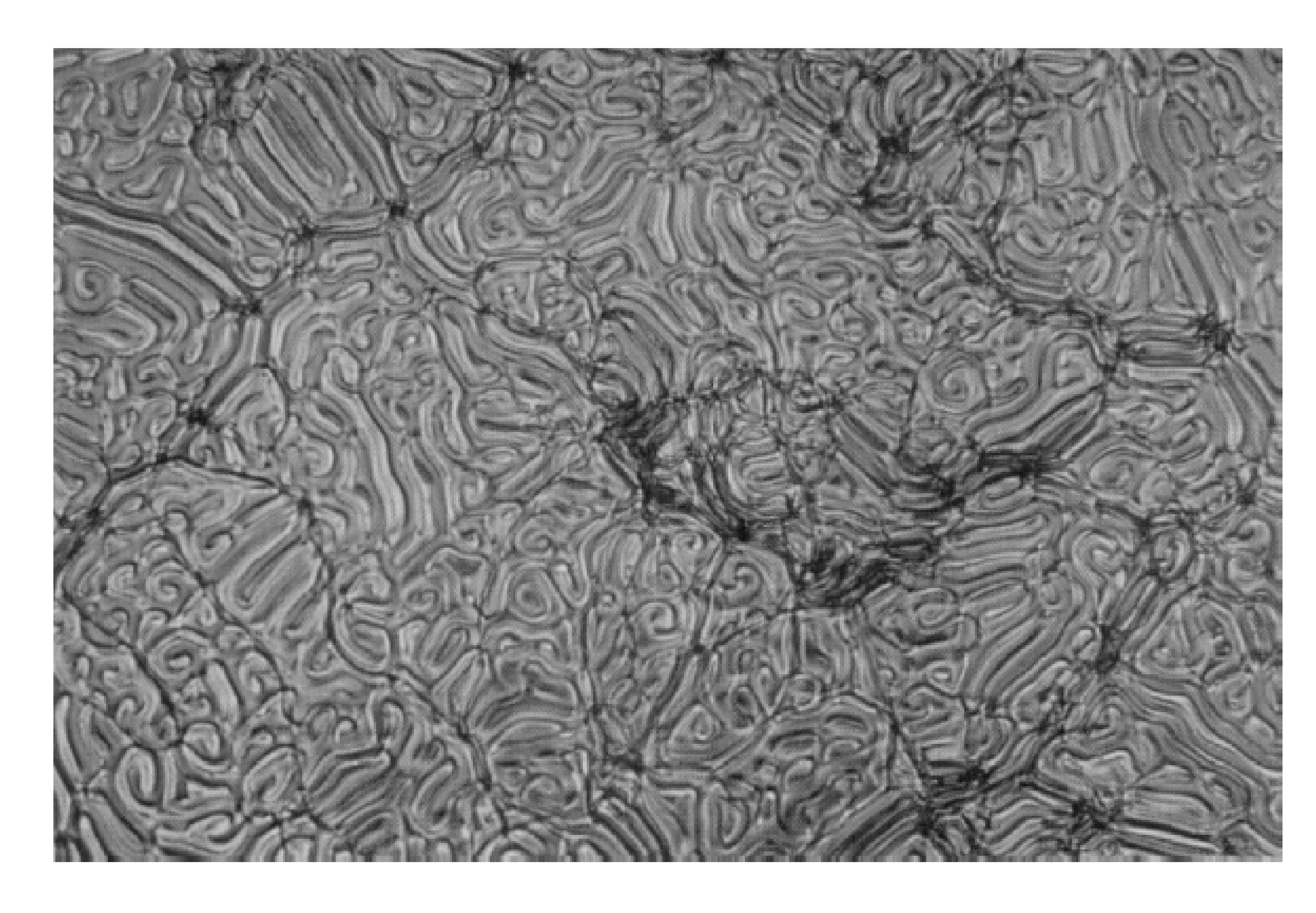


图 3.5 胆甾相指纹织构,聚焦在表面,交叉偏振片,混合物掺杂胆甾醇肉桂酸酯,20℃,×150



图 3.6 S_B,镶嵌织构,在熔化后得到的一种固态同质异构体,交叉偏振片,1,4-双(4-正戊基-戊基)-环己烷,85℃,×100

(6) 各向同性织构

各向同性织构往往只能在蓝相液晶或 D 相液晶中观察到。因为这些液晶是光学各向同性的,在正交偏振片下,视场内一般是全黑的。但是有时,特别是在相变温度附近,可以清晰地看到菱形、正方形、矩形或六角形的规则的零星图案。甚至可以看到它们产生、增大,直至充满整个视场。

不过,用液晶织构表征相态时要特别注意,同一液晶相可以显示一种以上的织构,反过来,一个织构可以对应一个以上液晶相,这就给鉴别带来困难。同时,样品的制备、样品的边界条件、显微镜的偏光状态以及样品温度与相变点的差值等,都会给织构观测带来一定影响。所以,织构观测不是液晶相表征的唯一工具,必要时要通过做相溶性实验、X 射线衍射或中子衍射加以确定。

3.1.2 相变温度的测定

一般液晶材料所具有的各种液晶相的热力学稳定性顺序如下:

$$(\text{低温})C,S_H,S_I,S_B,S_C,S_A,(Ch),N,I\ (\text{高温})$$

由低温到高温排列的液晶相分别为:结晶相、近晶 H 相、近晶 I 相、近晶 B 相、近晶 C 相、近晶 A 相、胆甾相、向列相、各向同性液体。在这些相之间实现转变的温度,称作相变温度。伴随着各个相间的转换,将发生热的吸收或放出、光学织构的变化等现象。所以可利用对这些现象的观测,求出相转变温度。

常用于测定相变温度的方法,除上述提到的玻璃毛细管法和利用附有加热台的偏光显微镜观测织构变化外,最常用的也精确的方法是示差扫描量热(DSC)法。它不仅可以精确测定相变温度,还可精确给出相变时的热焓变化。

3.2　光学各向异性

液晶的主要特征之一是与光学单轴晶体相同，具有折射率各向异性的双折射。单轴晶体具有两个不同的折射率 n_o 和 n_e。n_o 对应于寻常光，其电矢量振动方向垂直于液晶分子的光轴；n_e 对应于非寻常光，其电矢量振动方向平行于液晶分子的光轴，如图 3.7 所示。表示为

$$n_o = n_{\perp}$$

$$n_e = n_{/\!/}$$

其双折射，也就是光学各向异性 Δn 为

$$\Delta n = n_e - n_o = n_{/\!/} - n_{\perp} \tag{3.1}$$

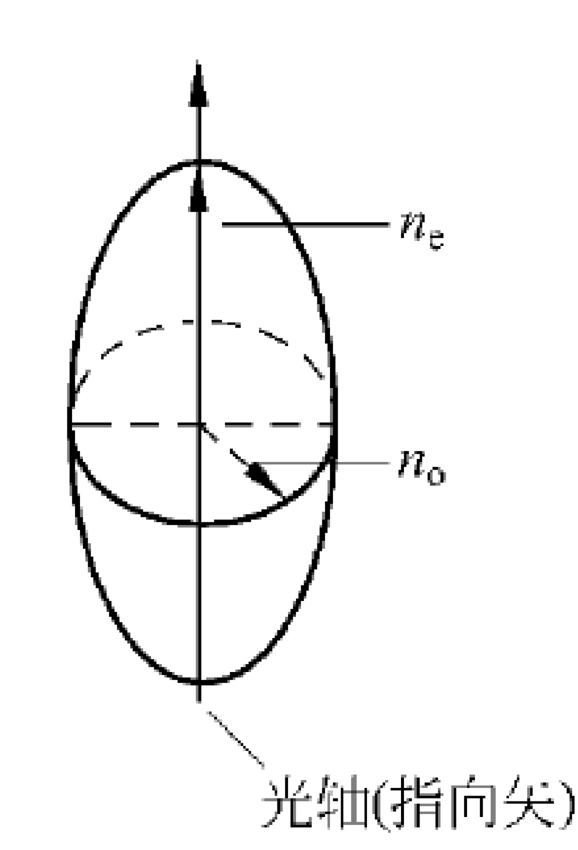


图 3.7　正的单轴液晶极化率椭球略图

寻常光的折射率的空间分布为球面，而非寻常光的折射率的空间分布为椭球面，前者的折射率 n_o 比后者的折射率 n_e 经常要小，只是在指向矢方向上二者才相等。因此，通常 $n_{/\!/} > n_{\perp}$，Δn 为正。Δn 的范围在 0.05～0.45 之间。

指向矢与光学极化度之间的关系见图 3.7 所示。光学极化度是由于在分子中存在没有参与成键的离域电子和 π 电子而引起的，这就是由苯环组成的液晶分子比对应的由环己烷环组成的液晶分子具有较高的 Δn 的原因。同样，不同的端基极性基团引起了可极化分子极化度的变化，例如氟或烷基取代基对折射率的贡献比氰小得多。增大 $n_{/\!/}$ 即 Δn 的有效方法是采用三重键。其他可以用来影响 Δn 的方法包括引进酯基和烷氧基。在两个苯环之间引入烷基可以降低 Δn，因为在指向矢方向上极化度降低。

n_o 是由垂直于指向矢的极化率确定的。目前在液晶材料的合成中所用的各种组分并不明显影响 $n_{\perp}$，对于大多数液晶材料来说，n_o 在 1.5 左右。一些二苯基乙炔，Δn 可高达 0.45，而一些环己烷类液晶的 Δn 只有 0.06。

可见光与紫外光对特定液晶分子的作用是直接与 Δn 的大小有关的。研究结果表明，具有高双折射的液晶材料暴露在紫外光下时，稳定性最小，反之亦然。同样，没有杂环体系或在两个环之间没有外加的桥键基团(如酯基)的简单分子，与可见光与紫外光发生作用时，稳定性较高。

光学各向异性(Δn)，也称为折射率各向异性，与液晶显示器件的透过率有密切关系：

$$T = \frac{1}{2}\frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{2}\sqrt{1+\mu^2}\right)}{1+\mu^2},\quad \mu = 2d\,\frac{\Delta n}{\lambda} \tag{3.2}$$

其中，T 为透过率；d 为盒厚；λ 为入射光波长。

由式(3.2)可见，当 $d \cdot \Delta n$ 为某一数值时，液晶盒具有最大的透过率(极值点)。详细讨论可见 4.2 节。

折射率的测量

测量折射率的方法有很多种，如可采用直读式简便法，使用 E. E. Jelley 微折射仪，在 20℃ 和 589nm 下进行测量，其精度可达±0.003。

实验室中采用以下方法测量 n_o 和 n_e，可得到三位有效数字。图 3.8 为这种测量方法的示意图。当 He-Ne 激光光束垂直入射劈形液晶盒 A 的一个侧面时，在屏幕 S 上可以看到两个分开的点(o 和 e)，劈角 $\alpha>1°$，液晶分子在劈形盒内平行排列，P 点是空盒时光线通过劈形盒达到屏幕上的位置。

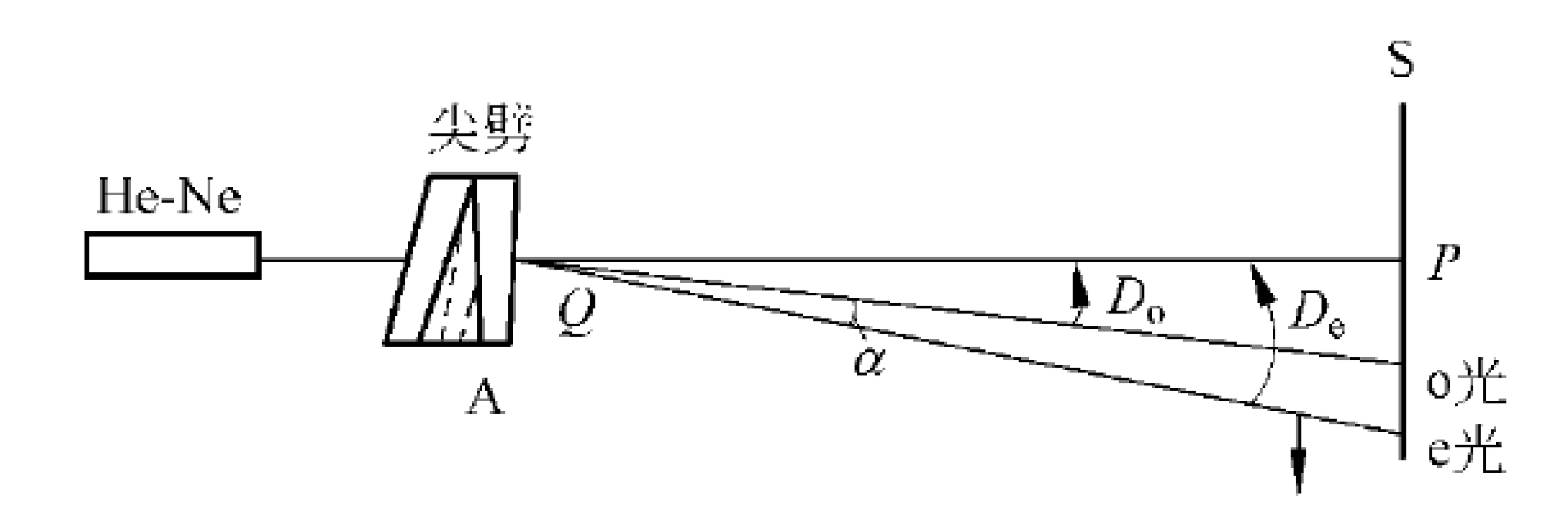


图 3.8　折射率测量方法的示意图

光在空气中传播的速度为 c，当进入液晶时分为两束，其传播速度不同，沿分子长轴振动的是 e 光，其速度为 v_e，则 $n_e=c/v_e$，垂直于分子长轴振动的是 o 光，其速度为 v_o，$n_o=v_o$。当这两束光离开液晶再次进入空气时，其振动方向不变，传播速度均为 c。

用偏振片检验两束光的振动方向确定 o 光和 e 光，如果液晶分子在劈形盒中排列如图 3.8 所示，则与 P 点较近的 o 点是寻常光 o，e 点则是非寻常光 e 通过的点。

根据光折射率定律得到：

$$n_o \sin\alpha = \sin(\alpha + D_o)$$
$$n_e \sin\alpha = \sin(\alpha + D_e)$$

即

$$n_o = \sin(\alpha + D_o)/\sin\alpha \tag{3.3}$$
$$n_e = \sin(\alpha + D_e)/\sin\alpha \tag{3.4}$$

若能正确测定屏幕上出现的光点位置，精确地测出 α 角的大小，适当地增大 PQ 的长度，即可得到三位有效数字的测量结果。

用阿贝折射仪可以方便地测量液晶的折射率 n_e 和 n_o。在阿贝折射仪的光学玻璃表面和毛玻璃表面上分别均匀地涂敷一层垂直排列取向剂，使待测液晶分子按一定方向垂直排列，并将一片偏振片贴在阿贝折射仪的目镜上，当光线入射方向、液晶分子排列方向及偏振片偏振方向如表 3.1 所示时，分别测出 n_e 和 n_o，从而得到 Δn。该测量方法的测量精度可达±0.005。

表 3.1　n_e、n_o 与光线入射方向、液晶分子排列方向及偏振片偏振方向的关系

	$n_o(n_\perp)$	$n_e(n_{/\!/})$
光线入射方向	↓	↓
液晶分子排列方向	←→	←→
偏振片偏振方向	↕	←→

3.3　介电常数与介电各向异性

与共价键一样，在液晶分子中的化学键是由电子云重叠形成的，永久偶极矩是由分子内不对称的电荷分布引起的，与电场的存在与否无关。键合原子间的价电子云通过轨道成键，

具有高电负性的原子强烈地吸附共用电子对，电负性不同的原子形成的共价键有不平衡的电荷分布，产生了永久偶极矩。含有永久偶极矩的液晶分子是否是极性的，取决于偶极的对称性或它们所依附的主体。此外，测得的介电特性通常是与频率有关的。

当加电场时，在液晶分子中产生了诱导偶极，引起了电子云的扰乱，使电负性相同的原子所共享的电子云重新分布，所测得的介电特性通常与频率无关，因为这些偶极矩的形成和排列与分子运动无关。此外，还必须区别是孤立分子的偶极矩还是宏观上聚合分子的偶极矩，后者聚合导致对观察到的 $\Delta\varepsilon$ 的大小有附加影响，这个过程与温度有关。

当外加电场方向与液晶分子长轴一致时，测得的介电常数为 $\varepsilon_{/\!/}$，当外加电场与液晶分子长轴垂直时，测得的为 $\varepsilon_{\perp}$。介电常数各向异性 $\Delta\varepsilon$ 为

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{/\!/} - \varepsilon_{\perp} \tag{3.5}$$

向列相液晶平均介电常数

$$\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_{/\!/} + 2\varepsilon_{\perp})/3 \tag{3.6}$$

液晶分子的偶极矩可以看做由永久偶极矩和感应偶极矩两部分组成。永久偶极矩是由液晶分子结构确定的，可以通过在特定的分子中引入极性基团来改变或修饰它。有关分子结构与介电常数的关系已在第 2 章说明。

介电各向异性（$\Delta\varepsilon$）与混合液晶的阈值电压（V_{th}）有如下关系：

$$V_{th} = \pi\sqrt{\frac{k_{11} + (k_{33} - 2k_{22})}{4\varepsilon_0\Delta\varepsilon}} \tag{3.7}$$

式中，k_{11}、k_{22}、k_{33} 分别为展曲、扭曲和弯曲弹性常数（见 3.4 节）。

混合液晶的阈值电压主要取决于液晶的 $\Delta\varepsilon$，$\Delta\varepsilon$ 大有利于降低液晶的阈值电压。同时弹性常数对阈值电压影响较小，但可优化液晶材料的阈值电压。

介电常数的测量

介电常数的测量方法有两种，即磁场法和电场法。前一种方法是在磁场作用下，使液晶分子排列，用精密 LCR 仪测量液晶盒的电容 C_0、$C_{/\!/}$ 和 $C_{\perp}$，液晶盒厚 1mm，经过计算得到 $C_{/\!/}$ 和 $C_{\perp}$。这种方法测得的 $\Delta\varepsilon$ 为静态参数。由于该方法测量的是静态参数，因而准确度比较高。缺点是用磁场，而且液晶用量较多。后一种方法使用经过表面处理的液晶盒，在电场作用下使液晶分子排列取向，用精密 LCR 仪测量液晶盒的电容 C_0、$C_{/\!/}$ 和 $C_{\perp}$，经过计算得到 $C_{/\!/}$ 和 $C_{\perp}$。该方法的优缺点与第一种方法正好相反。

1）磁场法

图 3.9 为磁场法测量介电常数的示意图。测量条件为：液晶盒厚 200～300μm，空盒电阻率为 10^{13}～$10^{14}\,\Omega\cdot$cm 或更高，测量电压＜1.2V，频率为 1kHz。测量的具体程序如下：

(1) 将空液晶盒放在磁场中，用精密 LCR 仪测量空液晶盒的电容 C_0；

(2) 将待测液晶注入空液晶盒，放入磁场中，使液晶分子长轴方向与电场方向垂直，测得电容 $C_{\perp}$（如图 3.9(a)），则 $\varepsilon_{\perp} = C_{\perp}/C_0$；

(3) 将液晶分子长轴方向调整为与电场方向平行，测得电容 $C_{/\!/}$（如图 3.9(b)），则 $\varepsilon_{/\!/} = C_{/\!/}/C_0$。

实验中用 5CB 为介质，在 25℃，1.6kHz 的条件下，测得电容 $\varepsilon_{/\!/}=19.6$，$\varepsilon_{\perp}=6.5$。为方便起见，有效测量面积为 1cm^2。

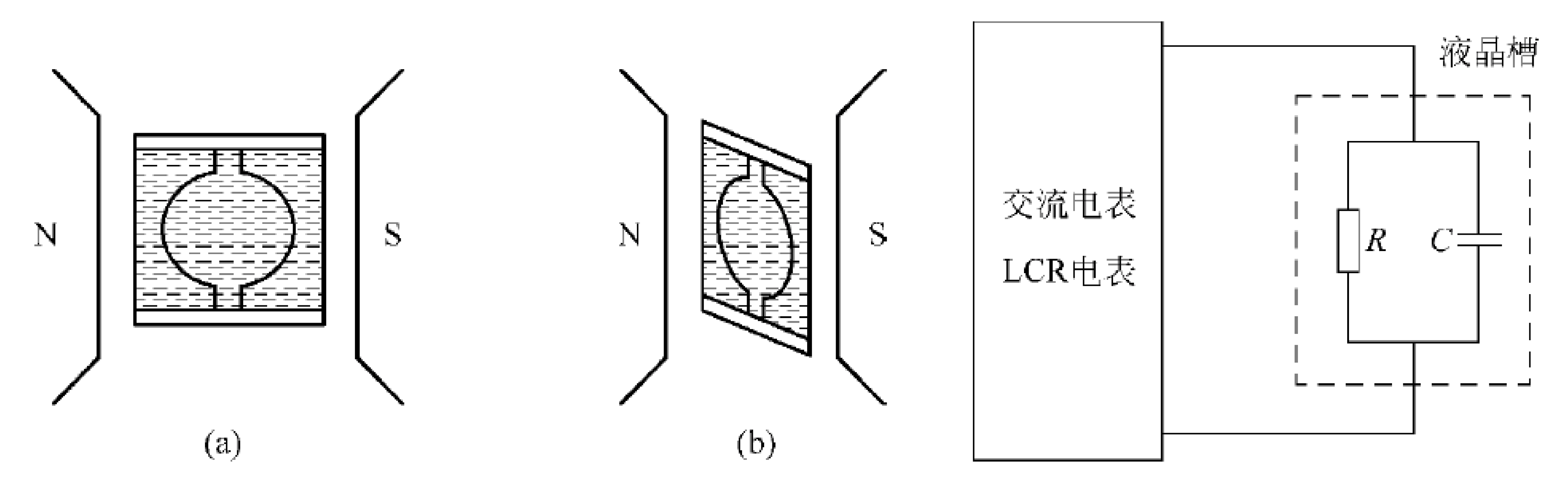


图 3.9 磁场法测量介电常数的示意图　　图 3.10 介电常数测量等价回路

2）电场法

将液晶盒夹在平行的两片电极基板间，当液晶的静电电容和电阻各为 C 和 R 时，液晶盒在交流电场下的等价回路，可近似地如图 3.10 所示。在这条件下，用精密 LCR 仪测量液晶静态电容 C，再以下式求出液晶的介电系数 ε：

$$\varepsilon = C\frac{d}{S} \tag{3.8}$$

式中，S 为平行电极的面积；d 为平行电极的间距。而且，不需要直接测定上式中的 S 和 d，只要测定液晶注入液晶盒前空盒的静态电容 C_0，液晶的介电系数 ε 可由下式求出：

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \tag{3.9}$$

要测定平行于液晶分子长轴方向的介电系数 $\varepsilon_{/\!/}$ 时，使用垂直排列的液晶盒；测量垂直于分子长轴方向的介电系数 $\varepsilon_{\perp}$ 时，则使用平行排列的液晶盒。而且，测定时外加电压不能使液晶分子排列发生变化，为此，外加电压要低于阈值电压。

这样，就可以得到所要的 $\Delta\varepsilon$。

3.4 弹性常数

在液晶显示器中，当流体受电场各向异性扰乱时，通常是靠弹性力使之恢复。与固体的恢复力相比较，这些恢复力是非常弱的，而且很难用机械手段检测[5]，但是它足以在毫秒量级时间内使液晶分子重排。正如在第 1 章所述，液晶的任何形变都可以看成 3 个基本动作的组合：展曲、扭曲和弯曲，相应的弹性常数分别表示为：k_{11}、k_{22} 和 k_{33}。虽然弹性常数的绝对值有助于决定显示器的弛豫时间，但是弹性常数比，特别是 k_{33}/k_{11} 更受重视，因为它影响电光曲线的形状。

现在还没有能预测弹性常数和它的比例的有用的理论，人们主要还是依赖所得的经验数据[6,7]。一般来说，许多希望得到的显示器低值的 k_{33}/k_{11}，可以从芳烃的、杂环、多元同系物，包括侧链取代基中获得（见表 3.2）。

在类似结构（特别是存在偶极侧链基团）的多组分混合物中，找到了弹性常数与组分的线性关系[8,9]。在不同成分的混合物中，k_{11} 和 k_{22} 的大多数线性变化也已有报道，但是 k_{33} 和 k_{33}/k_{11} 明显地偏离线性关系，给出低于预期的数值。

表 3.2　k_{33}/k_{11} 与液晶分子单元结构的关系

	C_7H_{15}—　R—	k_{33}/k_{11} 增加 ↓
	C_3H_7—　RO—	

弹性常数的测定

弹性常数的测定可以通过磁场或电场作用下的 Freedericksz 转变，或者 Rayleigh 光散射法来测量。这里重点介绍 Freedericksz 转变法。

前已提及的三种弹性常数 k_{11}（展曲）、k_{22}（扭曲）和 k_{33}（弯曲），可由外加磁场时，液晶盒所显示的 Freedericksz 转变的临界磁场 H_c 而简单地求出。

首先要制作垂直排列和平行排列两种向列相液晶盒。

其次，如图 3.11 所示，如果是平行排列的液晶盒时，则在垂直于基板的方向（图 3.11(a)），及平行于基板且垂直于液晶分子的长轴方向，外加一磁场 H。测定各种情况下 Freedericksz 转变的临界磁场 H_c(S)及 H_c(T)。另外，如果是垂直排列的液晶盒时，则在与基板面平行的方向外加一磁场 H，并测定其临界磁场 H_c(B)。

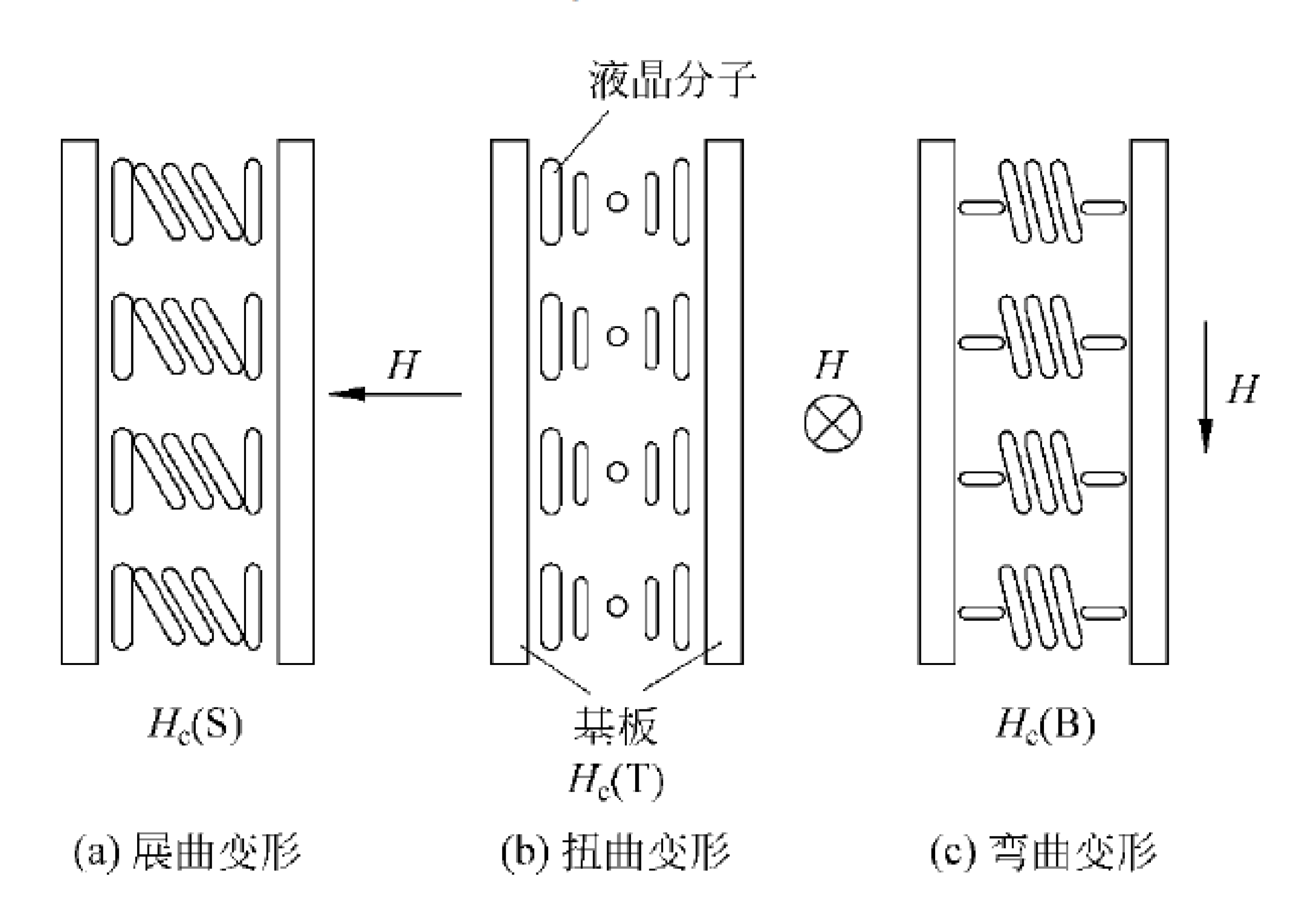


图 3.11　外加磁场所造成的液晶分子的形变

根据式(1.8),临界磁场 $H_c(\mathrm{S})$、$H_c(\mathrm{T})$ 和 $H_c(\mathrm{B})$ 与弹性常数 k_{11}、k_{22} 和 k_{33} 之间有如下关系:

$$H_c(\mathrm{S}) = \frac{\pi}{d}\left(\frac{k_{11}}{\Delta\chi}\right)^{1/2} \tag{3.10}$$

$$H_c(\mathrm{T}) = \frac{\pi}{d}\left(\frac{k_{22}}{\Delta\chi}\right)^{1/2} \tag{3.11}$$

$$H_c(\mathrm{B}) = \frac{\pi}{d}\left(\frac{k_{33}}{\Delta\chi}\right)^{1/2} \tag{3.12}$$

式中,$\Delta\chi(=\chi_\perp-\chi_{/\!/})$为磁化率各向异性;$d$ 为液晶盒的厚度。所以,如能以其他办法测出 $\Delta\chi$,那么依上述式子即可求出 k_{11}、k_{22} 和 k_{33} 值。

用下述办法可求得磁化率各向异性 $\Delta\chi$。将电场外加到上述测定临界磁场 $H_c(\mathrm{S})$、$H_c(\mathrm{T})$所使用的平行排列液晶盒,并测定其临界电压 V_{th}。由式(1.12),可得下式:

$$V_{\mathrm{th}} = \pi\left(\frac{k_{11}}{\Delta\varepsilon}\right)^{1/2} \tag{3.13}$$

由式(3.11)及式(3.8)可得下列关系:

$$\Delta\chi = \Delta\varepsilon\left(\frac{V_{\mathrm{th}}}{dH_c(\mathrm{S})}\right)^2 \tag{3.14}$$

式中,介电各向异性 $\Delta\varepsilon$ 可按 3.3 节介绍的方法测定,所以 $\Delta\chi$ 可求得。一般来说,先以外加磁场法求出 k_{11} 和 k_{33} 值,然后再用以下外加电场法求出扭曲弹性常数 k_{22}。

制作一正性($\Delta\varepsilon>0$)液晶盒,液晶分子长轴在两基板间有一扭曲角 ϕ 的扭曲排列,外加一电场并测其临界电压 V_{th}。该 V_{th} 值可表示如下[10]:

$$V_{\mathrm{th}} = \frac{[\pi^2 k_{11} + (k_{33}-2k_{22})\phi^2]^{1/2}}{\Delta\varepsilon^{1/2}} \tag{3.15}$$

在求得 k_{11} 和 k_{33} 值后,可利用上式求出 k_{22}。

以上所提到的临界磁场 H_c 及临界电压 V_{th},可由外加磁场及外加电场的电压-电容曲线或电压-光程差曲线求得[11]。这种弹性常数测定法较为简便,但要提高测量精度,则要求液晶盒的分子排列特别均匀,外加磁场时也要求磁场方向设定精确。

应当指出,从实用的角度看,以上三个液晶参数,即折射率各向异性(Δn)、介电各向异性($\Delta\varepsilon$)、弹性常数,是液晶最重要的几个参数。表 3.3 给出一些重要向列相液晶化合物的物理性质。

表 3.3 一些重要向列相液晶的物理性质

分 子 式	T_{NI}	Δn	$\Delta\varepsilon$	k_{33}/k_{11}
R … CN	35	0.18	11.5	1.3
R … CN	50	0.1	9.7	1.6

续表

分　子　式	T_{NI}	Δn	$\Delta\varepsilon$	k_{33}/k_{11}
R N N CN	50	0.18	19.7	1.2
R O CO CN	55	0.15	19.7	1.7
R O CO R′	20	0.13	0.5	1.2
R O CO OR′	75	0.07	−1.0	1.3
R CN	85	0.06	4.4	1.5
R O CO CN F	30	0.14	48.9	1.7
R O O CN	50	0.09	13.3	1.4

3.5　粘　　度

向列相液晶的粘滞特性常用室温下液晶的体粘度 η 和运动粘度 ν（$\nu=\eta/\rho$，其中 ρ 是液晶的密度）来表征。η 和 ν 是用来测量混乱无序液晶的，即把液晶当成普通流体处理时得到的粘度。

液晶的粘度与分子的结构有关。一般来说，随着取代基团的碳原子数目增多，碳链增长，粘度也增高。极性较强的液晶分子具有较高的粘度。液晶粘度还与 π 电子数目和共轭程度有关。

然而，由于液晶分子的特殊形状和各向异性，当液晶受到外界扰动而流动时，在不同方向所承受的阻力是不同的。也就是说，液晶的粘度与流动方向和流动模式有关。

如果一定取向的液晶分子置于两片基片玻璃之间，并使两片基板相对运动，从而在液晶分子中产生切向运动，这时，液晶分子的排列方向、液晶材料的流动方向以及速度变化方向，会出现下列三种相互独立的情况：

（1）指向矢与流动方向垂直但与速度变化方向平行，如图 3.12(a)所示，对应粘度 η_1；

（2）指向矢与流动方向平行，但与速度变化方向垂直，如图 3.12(b)所示，对应粘度 η_2；

（3）指向矢与 流动方向和 速度变化方向均垂直，如图 3.12(c)所示，对应粘度 η_3。

η_1、η_2 和 η_3 被称为 Miesowicz 系数。

除了上述三种流动模式外，有时还会出现如图 3.12(d)所示的特殊运动形式，这时液晶的指向矢、速度和速度变化都成 45°角，对应的粘度为 η_{12}，实验发现 η_{12} 很小。

除了平动粘度外，向列相液晶的另一个重要的粘度是旋转粘度 γ_1，对应于液晶分子绕垂直于指向矢方向的转动，如图 3.12(e)所示。理论分析表明，液晶显示器的响应时间正比于 γ_1。所以研究液晶显示材料的一个课题就是寻找旋转粘度小的材料。

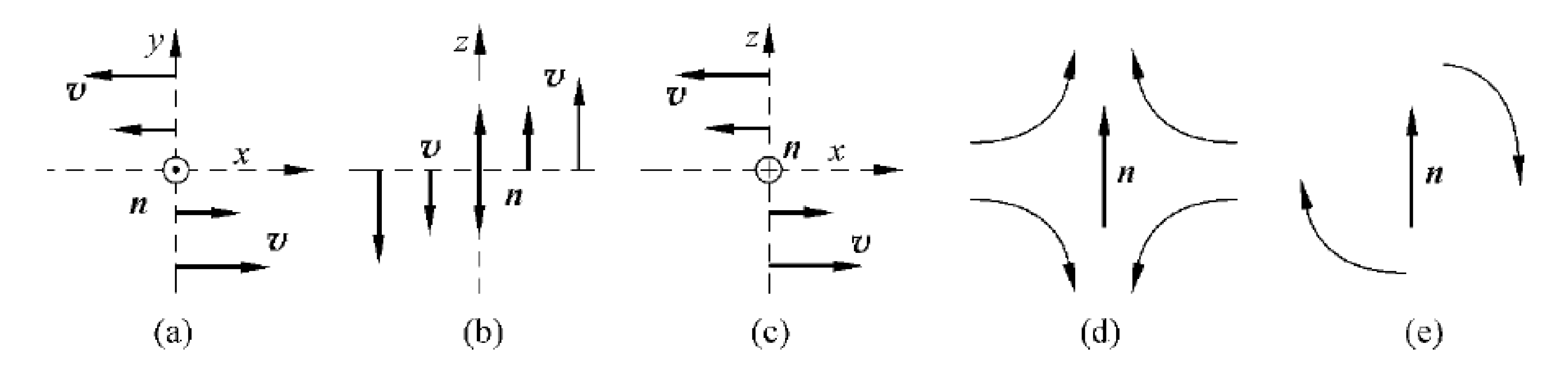


图 3.12　向列相液晶的基本流动模式及相应的粘度

不过除了讨论液晶流动特性与粘度有关的物理性质时采用 Miesowicz 系数外，一般探讨液晶装置用粘度时，常使用旋转粘度计测定的粘度 η_τ，以及毛细管粘度计测定的粘度 η_c。

液晶材料的旋转粘度(γ_1)和响应速度(τ)之间具有下列关系：

$$\tau \propto \gamma_1 d^2 \tag{3.16}$$

其中，γ_1 为旋转粘度；d 为液晶盒盒厚。

由式(3.16)可见，提高液晶显示器件响应速度的最好方法是降低混合液晶的粘度和减小液晶盒的盒厚。

粘度的测量

简单可测的粘度 η_τ 和 η_c 与 Miesowicz 系数中的 η_2 很相似，而且这些粘度值与 Miesowicz 系数存在一定关系[12]。

1) 旋转粘度计测粘度 η_τ

测定粘度 η_τ 可采用锥形盘粘度计，如图 3.13 所示。同步电机以稳定的速度旋转，连接刻度圆盘，再通过游丝和转轴带动转子转动。如果转子未受到液体的阻力，则游丝、指针与刻度盘同速转动，指针在刻度盘上指出的读数为“0”。反之，如果转子受到液体的粘滞阻力，则游丝产生扭矩，与粘滞阻力抗衡，最后达到平衡。这时与游丝连接的指针在刻盘上指示一定的读数。将该读数乘上特定的系数即可得到液体的粘度(厘泊)。

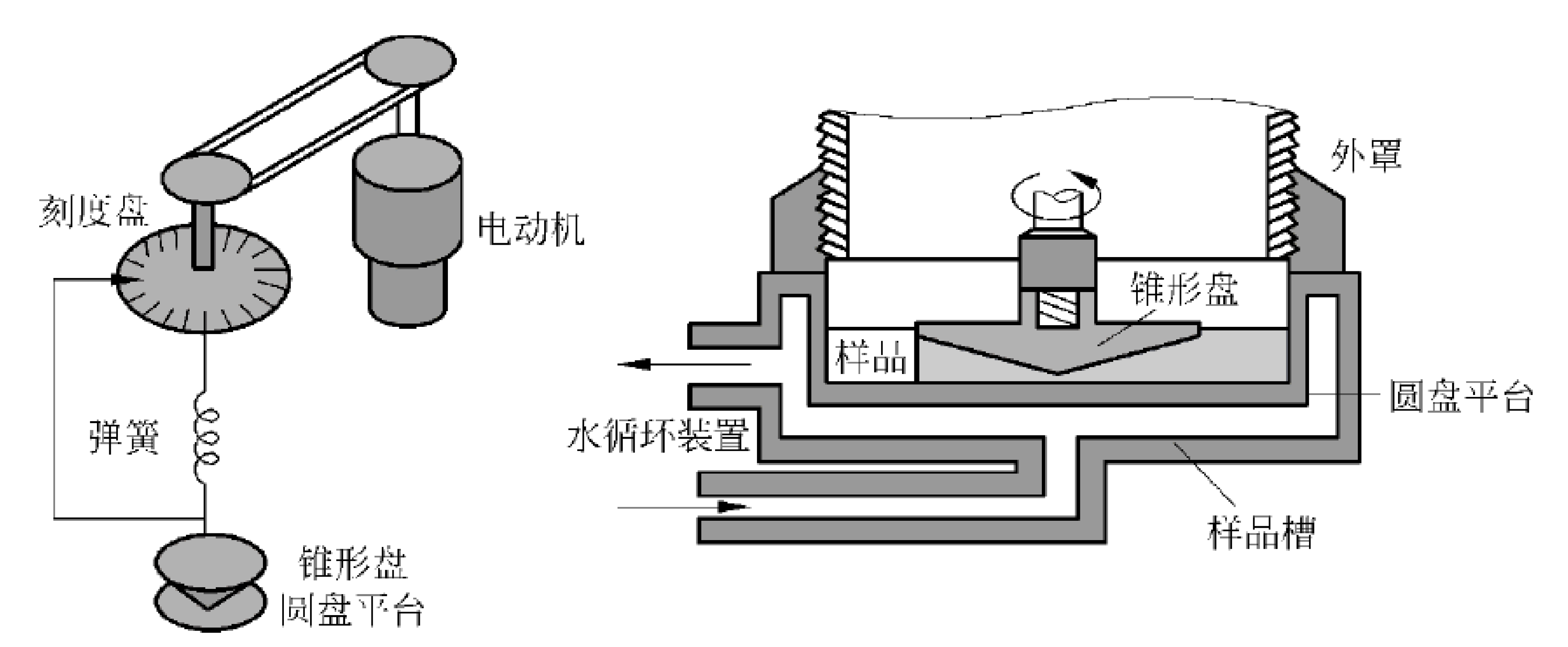


图 3.13　锥形盘粘度计

2）奥氏粘度计(毛细管粘度计)测体粘度 η_c

体粘度 η_c 的测定可使用奥氏粘度计，如图 3.14 所示。它由一 U 形玻璃管构成，其中一管附有测定液体流速时间的球 A 和毛细管 C，另一管则有液体储槽 B。首先，使测试溶液充满 A 球，再测定液体自然流过标线 a 和 b 间所需要的时间 t，然后由下式求得 η_c：

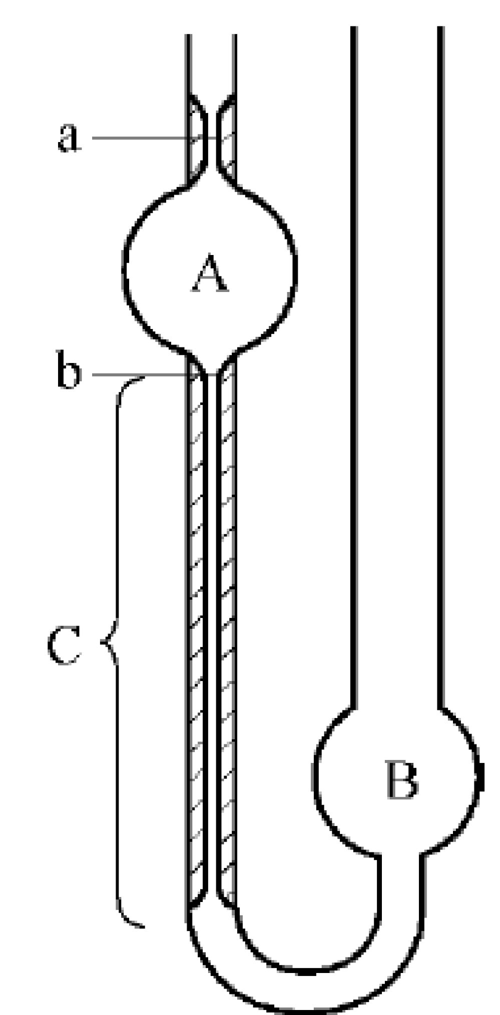


图 3.14　奥氏粘度计结构

$$\eta_c = \rho\left(C_1 t - \frac{C_2}{t}\right) \tag{3.17}$$

式中，ρ 为待测液体的密度；C_1、C_2 为粘度固有常数。

3）Miesowicz 系数的测定

测定 Miesowicz 系数的方法很多。利用磁场固定分子取向，由移动的基板产生液晶的流动场，其测量装置如图 3.15 所示。

将待测液晶置于温度可控的长方形容器中。容器中间有一块玻璃板，由特制的细玻璃丝挂在分析天平上。玻璃板在其平面内上下振动，振幅约为 3mm，周期为 5s。图 3.9(b)表示容器与振动玻璃薄板之间的液晶的流速场。液晶的指向矢取向由外加磁场控制。外加磁场 $\boldsymbol{H}$ 要足以使得液晶分子顺着磁场的方向排列。改变磁场方向，如图 3.15(c)、(d)、(e)所示。测出这三种情况下的粘滞力就可得出 η_1、η_2 和 η_3。

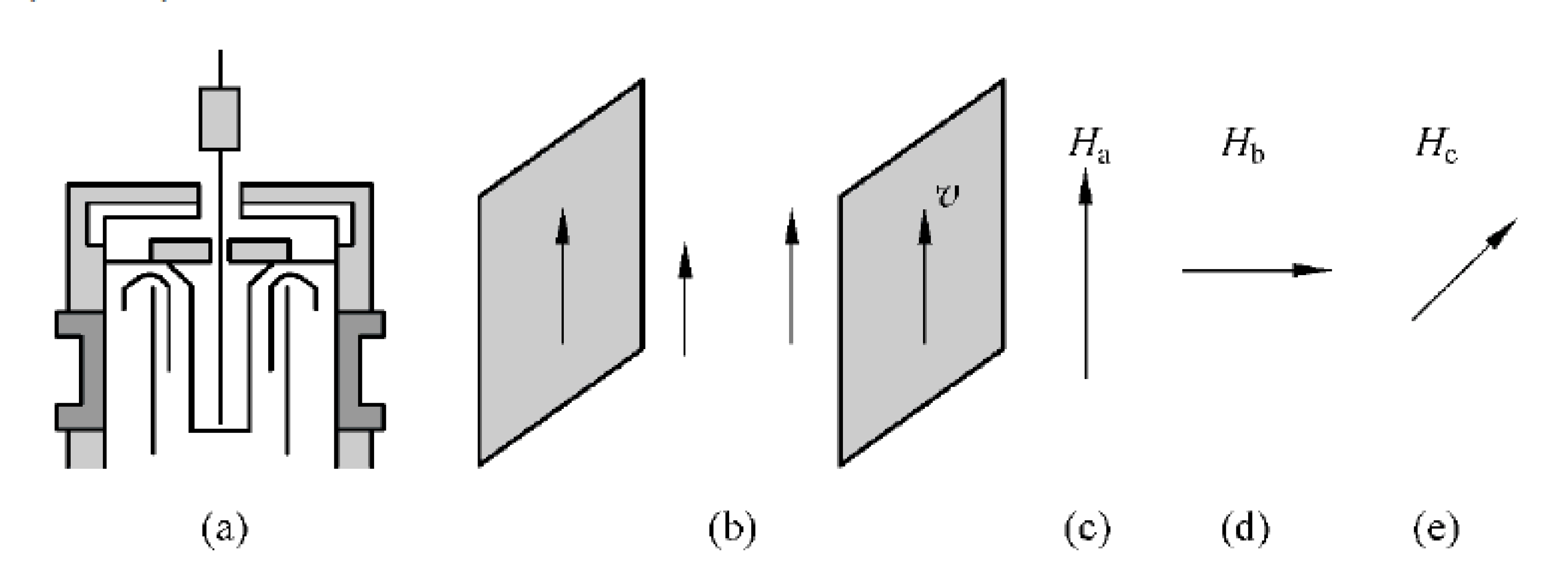


图 3.15　测量 Miesowicz 系数的试验装置

假设薄玻璃板很轻，无湍流发生，外加力 F 全部用来克服液体的粘滞阻力。这时，

$$F = 2A\eta_i v/(d/2),\quad i = 1,2,3 \tag{3.18}$$

式中，A 为玻璃板的面积；d 为液晶层的厚度；η_i 为液晶的粘度；v 为玻璃板的速度。测出外加力的振幅 F_0，即可求出

$$\eta_i = \frac{F_0 T d}{8\pi A x_0} \tag{3.19}$$

式中，x_0 是玻璃板的振幅；T 是振动周期。

4）旋转磁场法测旋转粘度 γ_1

将液晶置于一圆柱形容器中，在垂直圆柱轴向的方向，施加一旋转磁场 $\boldsymbol{H}$，如图 3.16 所示。如果液晶分子与柱表面的作用很弱，而且磁场的旋转频率 $\omega < \Delta\chi H^2/(2\gamma_1)$（极限频率），那么液晶分子将以一相位差随着 $\boldsymbol{H}$ 旋转，给圆柱壁一个力矩 $M = V\gamma_1\omega$，其中 V 是液体的体积。如果将装有液体的柱形容器用钨丝或石英玻璃丝悬吊起来，并在圆柱顶部丝线下

端挂一小镜子,上述力矩会使丝线扭转。扭转的角度 α 可用射到小镜的激光测量。扭转达到稳定后有

$$C(\alpha-\alpha_0)=V\gamma_1\omega$$

式中,C 为丝线的扭转弹性常数;α_0 为无外场时的角度。测量出 $\alpha-\alpha_0$,即可得到 γ_1。

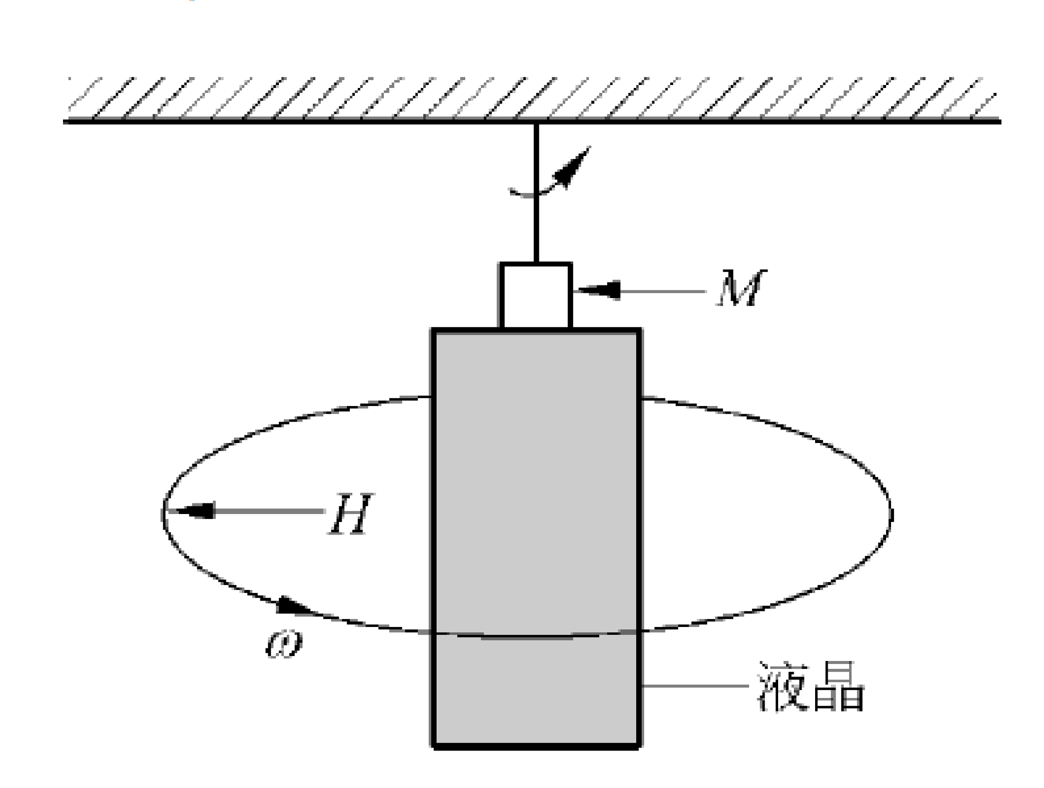


图 3.16 旋转磁场法测旋转粘度 γ_1

3.6 电 阻 率

由于液晶分子属于非离子型结构,因而电导率 σ 总是很小($<10^{-11}\Omega\cdot cm^{-1}$)。在向列相液晶中,$\sigma_{/\!/}/\sigma_{\perp}>1$,这说明在向列相液晶中,离子沿分子轴的运动比垂直于分子轴的运动要容易得多。在近晶相中,$\sigma_{/\!/}/\sigma_{\perp}<1$,因而可以通过测量 $\Delta\sigma$ 的变化来判断相态的变化。在清亮点时,$\Delta\sigma=0$,即导电各向异性消失。

电阻率 ρ 是液晶材料的一个重要参数。在 TFT-LCD 用液晶材料中,对电阻率有十分高的要求,因此,测量电阻率很重要。

1. 体电阻率的测量

测量体电阻率对液晶材料的排列没有要求。由于液晶分子在液晶盒中总有一部分要定向排列,所以将测试盒都做成 TN 盒,以便比较。

实际测量液晶的电阻率一般采用交流电压,而且振幅越小越好,但是频率 f 要非常低,例如 $2Hz\geqslant f\geqslant 1.0Hz$,这样可以忽略去表面取向电容和电极电阻。

电阻率测量装置,如图 3.17 所示。测量电压为 0.5V,频率为 1Hz。先测量空盒电容 C_0,将待测液晶注入液晶盒,测量电容 C_p 和耗损因子 D,将测得的 C_0、C_p、D 以及 ε_0(真空介电常数,$\varepsilon_0=8.859\times10^{-12}$ F/m)代入下式求出电阻 ρ:

$$\rho=C_0/(2\pi D C_p f\varepsilon_0) \qquad (3.20)$$

2. $\rho_{/\!/}$、$\rho_{\perp}$ 的测量

将待测液晶注入液晶盒,液晶盒放入磁场中,使液晶分子沿磁场方向排列,或使用平行及垂直排列的液晶盒。当液晶分子的长轴平行于液晶盒表面时,测出电容 $C_{p\perp}$,当液晶分子长轴垂直于液晶盒表面时,测出 $C_{p/\!/}$,然后由下列式子计算出 $\rho_{/\!/}$、$\rho_{\perp}$。测试用液晶盒厚为 200μm。

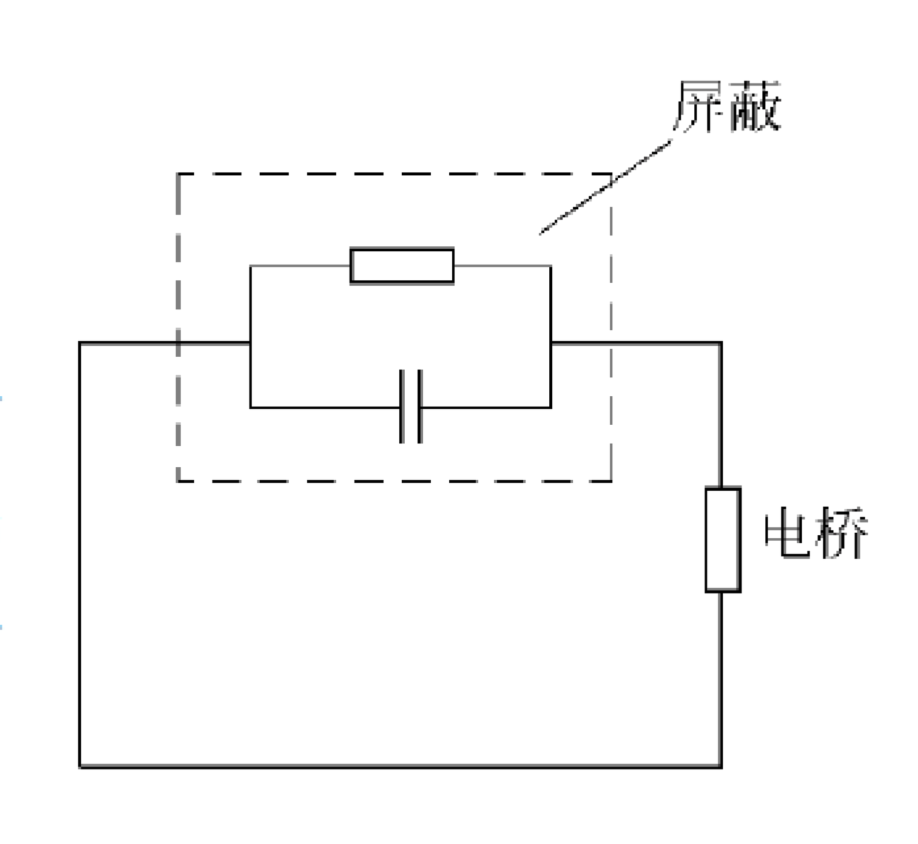


图 3.17 电阻率测量装置

$$\rho_{\perp} = C_0/2\pi D C_{p\perp} f\varepsilon_0 \tag{3.21}$$

$$\rho_{/\!/} = C_0/(2\pi D\, C_{p/\!/} f\varepsilon_0) \tag{3.22}$$

3.7　胆甾相的螺距

在扭曲向列相(TN)或超扭曲向列相(STN)液晶显示中,往往要在向列相液晶里添加少量手性分子,使之变成胆甾相,它的螺距也是一个重要参数。

根据螺距的大小采取不同的测量方法。螺距较长时(1μm 到数百 μm),一般可以使用 Cano 楔形法,而螺距较小时(<1μm),可用选择性光反射法。

1. Cano 楔形法

用两块玻璃片组成一个楔形液晶盒,楔的夹角很小,见图 3.18。两块玻璃的内表面沿棱线方向进行平行摩擦处理。

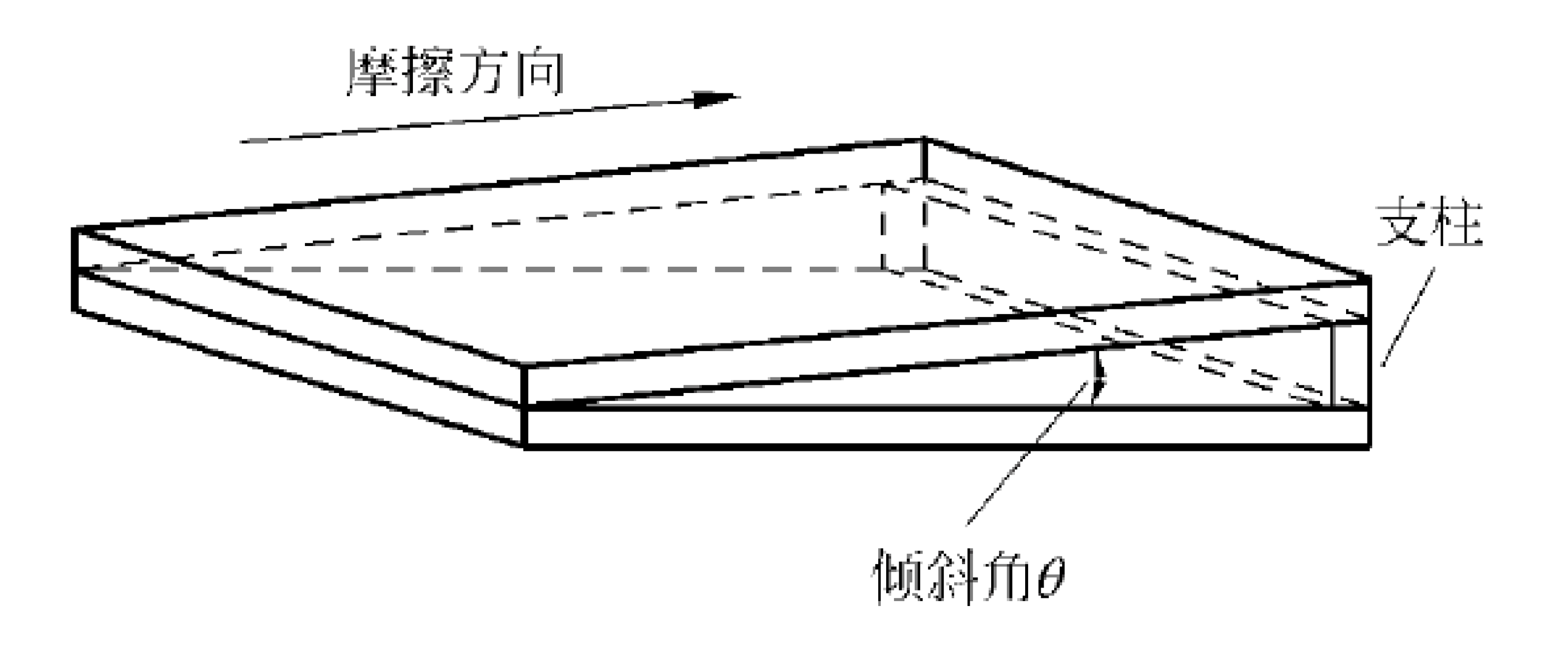


图 3.18　Cano 楔形盒

将具有螺距为 p 的胆甾相充满于楔形液晶盒内,并将楔形液晶盒置于垂直偏振片下观察,则将可看到平行于楔形液晶盒端面的干涉条纹。

相当于 $p/2$ 螺矩的光学干涉条纹间隔 a 与螺距 p 的关系,如果楔形液晶盒的倾斜角为 θ 时,则可用下式表示:

$$p = 2a\sin\theta \tag{3.23}$$

由上式可求得螺距 p。

2. 选择性光反射法

平行于平面排列的胆甾相液晶的螺旋轴的入射光,可被分为左旋光与右旋光两束偏振光。其中一束透过,另一束则被反射。这种现象被称为圆偏振二色性。当与胆甾相液晶的螺旋方向保持同一旋光方向的圆偏振光入射时,它将被选择性反射。最大的光反射将出现在波长 λ_0 处:

$$\lambda_0 = \bar{n} p \tag{3.24}$$

式中,p 为螺旋的螺距;$\bar{n}$ 为液晶的平均折射率 $\sqrt{(n_o^2+n_e^2)/2}$。

如果能用分光光度计测出反射或透射光谱,确定 λ_0,就可由上式求出螺距 p。这个方法操作简单,精度高。缺点是必须知道液晶的平均折射率。由于的测定区域在可见光区,所以该法测定的螺距范围是 0.2～0.5μm。

参 考 文 献

[1] Demus D,Richter L. Textures and Defects of Liquid Crystals. Verlag Chemie,1978
[2] Gray G W,Goodby J W G. Smectics Liquid Crystals. Leomard Hill,1984
[3] Dierking I. Texture of Liquid Crystals. Wiley-VCH,2003
[4] 王新九. 液晶光学和液晶显示. 北京：科学出版社,2006. 444～447
[5] Grupp J. Phys Lett,1983,92A：373
[6] Leenhouts F,Roebers H,Dekker A,Jonker J. J Phys(Paris),1979,40：291
[7] Bradshaw M,McDonnell D G,Raynes E P. Mol Cryst Liq Cryst,1981,70：289
[8] Osman M,Schad M,Zeller H. J Chem Physt,1983,78：906
[9] Bradshaw M,Raynes E P. Mol Cryst Liq Cryst,1983,91：145
[10] Leslie M F. Mol Cryst Liq Cryst,1970,12：57
[11] 范志新. 液晶器件工艺基础. 北京：北京邮电大学出版社,2000
[12] Jakeman E,Raynes E P. Phys Lett,1972,39A：69



第4章



液晶与液晶显示器

在过去三四十年液晶显示器发展过程中，大量的事实证明：液晶与液晶显示器密不可分。可以说每一种新的显示方式的出现，总是伴随着新的液晶材料的出现。液晶材料在实现这些显示方式中具有举足轻重的作用。

不同的显示方式对液晶材料的物理、化学特性参数的要求很不相同。充分了解液晶与液晶显示器二者之间的联系，对于材料和器件工作者都是重要的。本章将重点讨论几类主要显示方式对液晶材料的要求。

4.1 动态散射液晶显示器

1968年，Heilmeier等[1]在新泽西州RCA实验室，第一次利用液晶作为可开关的光电子器件实现了光-电平面显示。这就是所谓的动态散射液晶显示器(DS-LCD)。

他们把某种有机电解质掺入液晶材料中(通常用负介电各向异性的向列相液晶)，将液晶夹在两块导电玻璃之间构成液晶盒，基片经过预处理，使液晶分子沿面排列。在不通电的情况下，液晶盒是透明的。当电压 $V>V_W$(V_W 为威廉斯畴阈值电压，约为10V)，如图4.1所示，产生周期性的液晶分子环流，呈现出与液晶盒厚度相同间隔的周期性的静态条纹图案，这种图案称为威廉斯畴[2]。再增加电压，就变成如图4.1(c)所示的紊流，结果使光强烈地向前散射，称为动态散射(DS)效应，这时液晶变成乳白色，对入射光不透明。

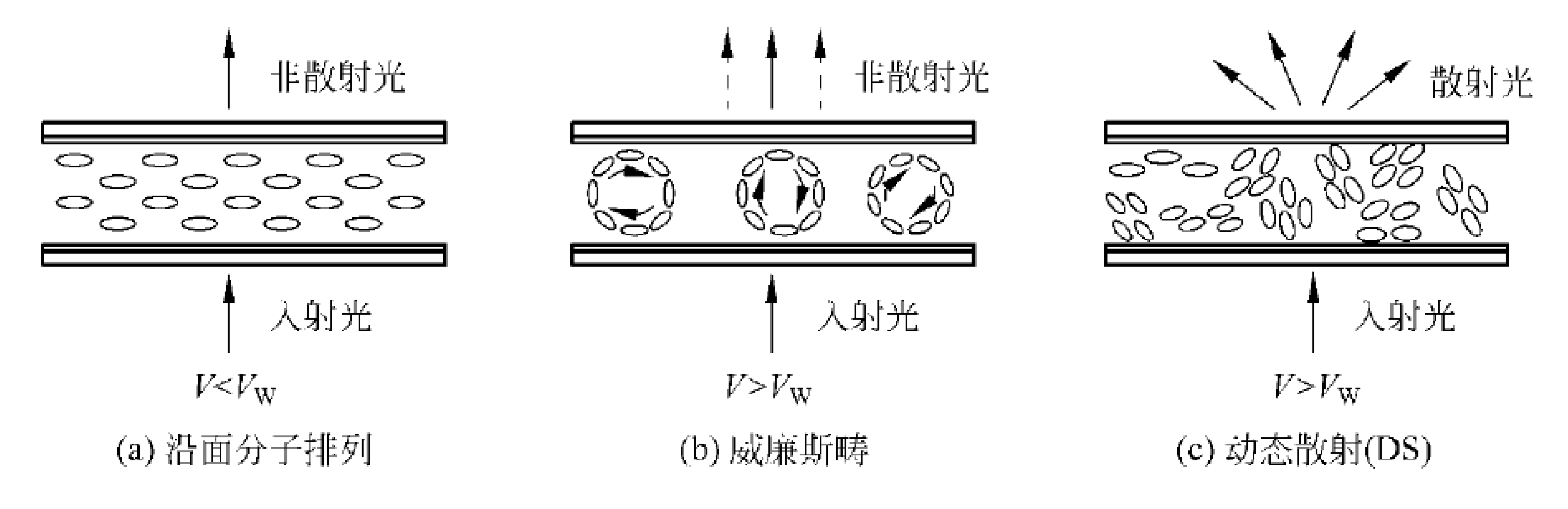


图4.1 动态散射过程中液晶分子的排列

DS-LCD的缺陷：电流较大；对比度差；掺入电解质添加剂，大大降低了液晶材料的质量，导致工作寿命不高等。以上这些缺陷，使它未能得到广泛推广使用。不过尽管它是过时、被淘汰的液晶显示器件，但是它是历史上第一个实用化的液晶显示器件，仍有重要的历史地位。

动态散射效应在 RCA 实验室发现时，他们使用的是 20 世纪初合成的席夫碱，见表 4.1。首次关于 DS-LCD 的报道中，描述了 *N*-(4-甲氧基苯次甲基)-4′-乙酰氧基苯胺(化合物 1)[3]在熔点 83℃和清亮点 100℃之间的向列相范围内对入射光的动力学散射。这些新的化学分子结构展现出了显著的相似性，每个分子在 2 个 1,4 取代苯中间用一个不饱和键连接，而端基为烷基或者烷氧基。1971 年或 1972 年报道的典型例子(化合物 1～9)在表 4.1 中列出。这些材料的向列相通常有轻微的正的或者负的电介质各向异性。不管怎样，大多数这些类型的化合物至少有一个严重缺陷不利于光电应用：偶氮苯和氧化偶氮苯是有色的而且容易受顺反异构化影响；席夫碱容易受大气中水汽潮解；反-1,2 二苯乙烯受光催化异构化变为顺-1,2 二苯乙烯，后者为非液晶态，容易受大气中氧气氧化；苯基苯甲酸酯光化学不稳定。

表 4.1 DS-LCD 用材料的转变温度、介电各向异性 Δε 和电导率 σ[4] ℃

序号	分子结构	C		N		I	Δε	σ/(Ω·cm⁻¹)	文献
1	$H_3CO-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-OCOCH_3$	·	83	·	100	·	−3.5	5×10^{-9}	3
2	$C_4H_9-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-OCH_3$	·	116	·	121	·			5
3	$C_4H_9-C_6H_4-CH=N(O^-)-C_6H_4-OCH_3$	·	108	(·	70)	·			5
4	$C_4H_9-C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4-OCH_3$	·	49	(·	37)	·			6
5	$C_4H_9-C_6H_4-N=N-C_6H_4-OCH_3$	·	41	(·	25)	·	−0.4		7
6	$C_4H_9-C_6H_4-N=N-C_6H_4-OCH_3$	·	32	·	47	·	+0.2		8,9
7	$C_4H_9-C_6H_4-N=CH-C_6H_4-OCH_3$	·	20	·	47	·			10
8	$C_7H_{15}-C_6H_4-N(O)=N-C_6H_4-OC_7H_{15}$	·	74	·	124①	·	0.0	10^{-10}	11
9	$C_4H_9-C_6H_4-N(O)=N-C_6H_4-C_4H_9$	·	14	·	28	·	+0.2		12

说明：圆括号表示单向转变温度。

① S_C-N 在 95℃转变。

N-(4-甲氧基苯次甲基)-4′-丁基苯胺(MBBA,7)是第一个合成的在室温下具有互变性向列相的化合物[10]。但是 MBBA 和 4,4′-二丁基氧化偶氮苯(9)[11,12]这样的向列相化合物的清亮点对于实际应用都太低了,因此实际应用要求用多组分组成的液晶混合物,以降低熔点、升高清亮点。Merck 公司的第一代液晶混合物就是由不同的氧化偶氮苯混配而成的,基本满足了 DS-LCD 器件的要求,只不过其中包含了大量不纯离子,大大降低了器件的寿命。

4.2　扭曲向列型液晶显示器

最初的 DS 型,虽然其开发有进展,但因驱动电压高于 IC 的电压,又因是电流驱动型的,功耗大,寿命有限,难以推广应用。

4.2.1　液晶显示的 TN 模式

1971 年由 M. Schadt 等[13]提出了关于向列相液晶的新的电场驱动型 TN(twisted nematic)工作模式。表示 TN 模式的向列液晶具有正的介电各向异性。其分子排列如图 4.2 所示,分子长轴方向与基板平行,但在两个基板外侧各自贴有相互垂直的偏振片。当所施电压为零时,器件内液晶分子的取向为连续 90°扭曲,入射光呈现 90°的光学旋光效应,正好从正交的检偏片中出去,呈亮态。若施加了电压,液晶分子取向顺着电场方向,在饱和状态下取垂直排列。因为垂直排列状态对垂直入射的光来说,是光学上的各向同性,所以入射光全部透过,但受阻于检偏片,呈暗态。除了"暗"和"亮"两种状态外,若用适当的电压,也可以显示中间色调,即在"暗"和"亮"两种状态中产生连续变化的灰度等级。

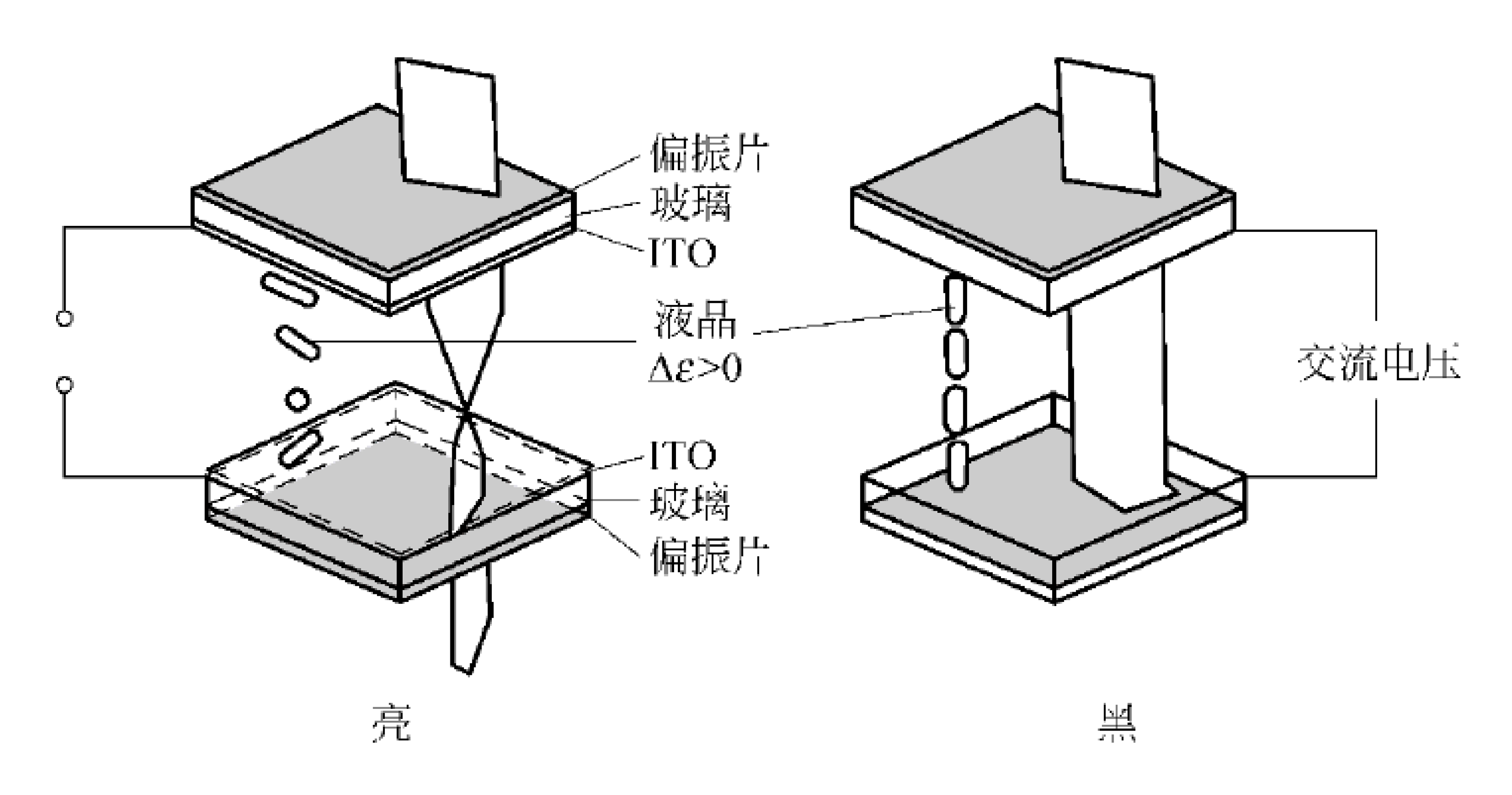


图 4.2　TN-LCD 盒结构
ITO—铟锡氧化膜

在关态,盒下表面出射光为线偏振光、光线在盒内扭曲旋光的 TN-LCD 需满足的条件如下:

$$d \cdot \Delta n \gg \lambda/2 \tag{4.1}$$

$$P \cdot \Delta n \gg \lambda \tag{4.2}$$

$$\Delta\varepsilon > 0 \tag{4.3}$$

即,液晶盒厚 d 与折射率各向异性 Δn 的乘积远远大于可见光半波长 $\lambda/2$,扭曲的螺距 P 与

Δn 乘积远远大于 λ，并且要求液晶具有正的介电各向异性 $\Delta\varepsilon$。

TN-LCD 的工作阈值电压 V_{th} 与介电常数 $\Delta\varepsilon$ 和弹性常数 k_{11}、k_{22}、k_{33} 有关：

$$V_{th} = \pi\sqrt{\frac{k_{11} + (k_{33} - 2k_{22})/2}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}} \tag{4.4}$$

式(4.1)称为 TN 模式的莫根条件[14]，可以改写为

$$\mu = \frac{2d}{\lambda}\Delta n \gg 1 \tag{4.5}$$

从图 4.3 可看出，随着 μ 的增大，器件的透过率逐步变小，但其中有一个正弦函数的起伏，当 μ 取某些点时，可对应 $T=0$，关态透过率最小。

$$T = \frac{\sin^2[(\pi/2)(1+\mu^2)^{\frac{1}{2}}]}{1+\mu^2} \tag{4.6}$$

$$\mu = \sqrt{3}, \sqrt{15}, \sqrt{35}, \cdots, \quad T = 0$$

对应自然光 $\lambda=555\text{nm}$ 时，$T=0$ 对应 $d \cdot \Delta n=$ 0.48，1.05，1.64，…。

$d \cdot \Delta n=$0.48，1.05，1.64 称为 TN-LCD 的前三个极值点[14,15]，通常无源 TN-LCD 常用第二极值点，但需要视角较大时，也会采用第一极值点。

TN-LCD 的驱动电压因液晶化合物的改进而变得较低，由于是电压驱动，功耗很小，显示对比度也高，现已广泛用于数字手表、计算器等产品。

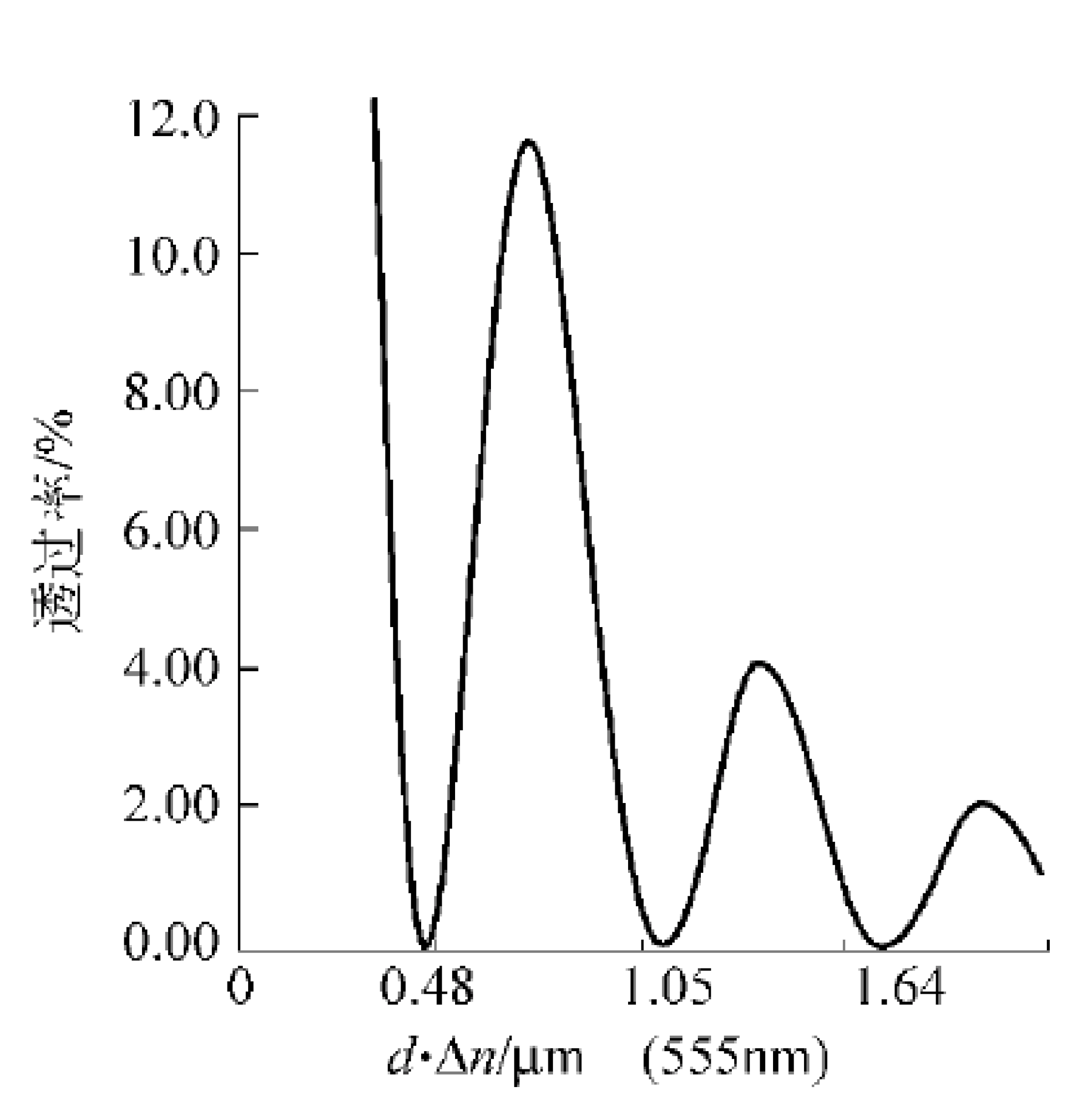


图 4.3 常黑型 TN-LCD 关态透过率曲线

4.2.2 TN-LCD 用液晶材料

N-(4-乙氧基苯次甲基)-4′-氰基苯胺(10)(见表 4.2)的熔点和清亮点都在 100℃以上，它被第一次用于 TN-LCD[13]。20 世纪初，这种席夫碱在德国 Halle 的 Vorlander 研究小组首先研制出来。后来再次合成并呈现正介电各向异性($\Delta\varepsilon \approx +14$)[16,17]。

表 4.2 芳烃氰化物的转变温度和介电各向异性[4] ℃

序号	分子结构	C		N		I	Δε	文献
10	C_2H_5O–C₆H₄–CH=N–C₆H₄–CN	·	106	·	126	·	+14	16，17
11	C_4H_9–C₆H₄–C(=O)O–C₆H₄–CN	·	66	(·	41)			18
12	C_6H_{13}–C₆H₄–C(=O)O–C₆H₄–CN	·	46	·	55	·		18

续表

序号	分子结构	C		N		I	Δε	文献
13	C_5H_{11} CN	•	22.5	•	35	•	+8.5	45
14	C_6H_{13} N N CN	•	71	(•	52)	•	+21	19
15	C_6H_{13} N N CN	•	96	•	109[a]	•	+3.4	19
16	C_5H_{11} CN	•	31	•	55	•	+9.9[a]	20
17	C_5H_{11} N N CN	•	70	•	98*			21
18	C_5H_{11} O O CN	•	56	(•	52)	•	+11[b]	22
19	C_5H_{11} CN	•	62	•	85	•	+3～4	23

说明：括号表示单向转变温度。

* 表示 93.5℃时存在 S_A。

a、b 分别表示 Δε 是在 54℃和 42℃时测定。

在钟表和计算器等应用领域，这些器件的 TN-LCD 液晶显示屏不论是段式寻址还是多路寻址的，所使用的向列型液晶材料，除了要求化学稳定性外，还应该具有低熔点、高清亮点、低粘度、高双折射、高的介电各向异性，同时具有低的 k_{33}/k_{11} 值、低的 $\Delta\varepsilon/\varepsilon_{\perp}$ 值，从而能满足陡峭的光电响应曲线的要求。用于第一或第二极值点的不同盒厚的显示器上的液晶混合物必须具有这些基本性质和一定范围双折射率 Δn，见图 4.3。

20 世纪 70 年代中期，利用 Roche 公司提供的席夫碱和苯基苯甲酸酯的混合物，制造了第一批 TN-LCD。由于中心桥键易于在空气中水解，化学稳定性差，难以实际应用。英国 Hull 大学 G. W. Gray 等认为当时许多液晶分子(见表 4.2)两个芳环之间直接连接的共轭的、不饱和的中心桥键是造成不稳定的根源。因此，他们设计并合成了一组不含中心桥键[41]的氰基联苯化合物，表 4.2 列出了这类液晶化合物中有代表性的例子，即 4-氰基-4′-戊基联苯(13)，它在室温下处于向列相。对于段式寻址的 TN-LCD 来说，有足够的化学、光化学和电化学稳定性。后来，4-正烷基-4′-氰基联苯、4-正烷氧基-4′-氰基联苯和 4-正烷基-4″-三联苯的混合物(E7 和 E8，BDH 的产品)逐渐取代了席夫碱和苯基苯甲酸酯的混合物，成为大多数 TN-LCD 用液晶材料。

表 4.2 列出了一系列向列相液晶化合物，都是在 4-正烷基-4′-氰基联苯[45]基础上修饰的产物。2-(4′-氰基苯基)-5-戊基嘧啶 (14)的介电各向异性要远高于不含氮杂环的 4-氰基-4′-戊基联苯 (13)的。由于生成的偶极矩与沿着分子长轴方向的氮原子的孤对电子有关，因此这类杂环化合物具有很大的介电的各向异性。如果偶极矩被引向了相反的方向(例如在

5-氰基-2-(4-戊基苯基)嘧啶 (15)[19]中的情况)，那么 Δε 的值就会相应变小。作为用在 TN-LCD 上的向列相液晶混合物中的一部分，2-(4-氰基苯基)-5-正烷基嘧啶已经由 Roche 公司生产了许多年。

如果 4-氰基-4′-戊基联苯 (13)中与烷基相连的苯环用反 1，4 取代的环己烷环替代，那么得到的化合物 PCH-5(16)表现出更低的双折射、更低的粘度和相对更高的电介质的各向异性。二氧杂环己烷的同系物(18)[22]，作为向列相液晶混合物中的成分用于 TN-LCD。其主要原因是它有高的介电各向异性和低的双折射。Δε 值较大在一定程度上是由于氧负离子的偶极矩较强。同样也是因为较强的偶极矩，阈值电压和工作电压也因此降低了。

如果氰基与非共轭的脂环烷相连(19)，因为没有芳香基团与氰基的共轭结构，氰基的偶极矩会大大低于与之相似的苯基氰。因此，与有共轭结构的苯基氰相比，烷基氰化物的介电各向异性比较低。然而，尽管没有极化的芳香族 π 电子[23]，带有两个环己烷的反-1-(反-4-氰基环己基)-4-戊基环己烷 (19)依然具有比较高的介电各向异性。因为向列相液晶的清亮点高，双折射率和粘滞系数较低，烷基氰化物也用于向列相液晶混合物。它们作为低 Δn 的向列型液晶混合物中的重要成分被广泛采用，适合于中等盒厚($d\approx6.55\mu m$)，工作在第一极值点的 TN-LCD 上(见图 4.3)[24]。

段式寻址的 TN-LCD 上的液晶混合物(如 E7(E. Merck))完全是端基为氰基的极性化合物，例如 4-正烷基-4′-氰基联苯、4-正烷氧基-4′-氰基联苯和 4-烷基-4′-氰基-三联苯等组成，并不能完全适合于多路寻址。而极性(表 4.2)和非极性(表 4.3)的向列相液晶的混合物可能更适合于多路寻址的 TN-LCD。这样不仅会带来更高的介电各向异性，更低的阈值电压，也带来低的 k_{33}/k_{11} 的值。

表 4.3　酯的相转变温度[4]　℃

序号	分子结构	C		S_B		N		I	文献
20	C_5H_{11}…C_5H_{11}	•	36			(•	26)	•	25
21	C_5H_{11}…OC_4H_9	•	50				58	•	26
22	C_5H_{11}…F…C_5H_{11}	•	2		—	•	5	•	27
23	C_5H_{11}…C_5H_{11}	•	36	(•	29)	•	58	•	25
24	C_5H_{11}…OC_4H_9	•	49		—	•	81		25

续表

序号	分 子 结 构	C		S_B		N		I	文献
25	C_5H_{11} O F C O OC_4H_9	•	18		—	•	37	•	27
26	C_5H_{11} O C O C_5H_{11}	•	51	•	71		—	•	28
27	C_5H_{11} O C O OC_4H_9	•	42		—	•	100	•	29

说明：括号表示单向转变温度。

芳香族的苯甲酸酯(20～22)属于高粘度的向列相液晶，其清亮点低或向列相温度范围窄[25～27]。苯基环己基酯(23～25)的液晶相具有相对宽的温度范围和可接受的粘度。虽然具有两个环己基的酯(26)只表现出互变性的盘状液晶分子的近晶 B 相，其短链的同系物也具有相对高的清亮点、低粘度和非常低的双折射率的向列型液晶相[28]。二环[2.2.2]辛烷的酯(27)则表现出了高的清亮点、低的 k_{33}/k_{11} 值和高的粘度。在酯类侧面位置出现的氟原子(22、25)使得熔点降低，有时甚至低于室温，同时也使得近晶相消失了。然而，这些氟取代的酯类的粘度要比相应的没有氟取代的酯类(20、23)高出相当多。因此，4-正烷基苯基-反-4-正烷基环己酸酯的同系物和与之相对应的 4-正烷氧基苯基-反-4-正烷基环己酸酯与腈类物质(如氰基联苯)相结合，曾用来混配用于多路寻址 TN-LCD 的向列相液晶混合物。然而，由于混合物粘度过高，响应时间太长，甚至在低信息量的 TN-LCD 上也是如此。后来，为了得到低粘度液晶分子，合成了一系列具有不同桥键的反-1,4-双取代的环己烷环(见表 4.4)。

表 4.4　非极性化合物的相转变温度[4]　　℃

序号	分 子 结 构	C		S_B		N		I	文献
28	C_3H_7 C_2H_5	•	1			[•	−70]	•	30
29	F C_5H_{11} C_2H_5	•	37			•	117	•	30
30	C_5H_{11} C_5H_{11}	•	45	•	275①	•	305	•	30
31	C_3H_7 O C O C_3H_7	•	23			•	37		28
32	C_3H_7 O C_3H_7	•	7	•	8	•	17.5	•	31

续表

序号	分子结构	C		S_B		N		I	文献
33	C_5H_{11} … C_5H_{11}	•	64	•	82			•	32
34	C_5H_{11} … OC_2H_5	•	49			•	50	•	33
35	C_5H_{11} … OCH_3	•	52	•	72			•	34

说明：方括号表示外推转变温度。

① 表示存在几种有序的近晶相。

表 4.4 列举的大多数化合物(28～35)都同时呈现出向列相和人们不想要的近晶 B 相。然而，只有不含桥键的化合物(例如 28～30、33 和 34)[30]，或者以乙烷桥键相连的化合物(38、39)[36]表现出了人们所期待的低粘度。对非极性的二环化合物(如 28)而言，它们在室温下并不是介晶的，但表现出非常低的粘度。而相应的三环或四环的非极性材料(如 29～30)，则有非常高的向列型液晶清亮点。这几种物质和极性化合物一起构成了多路寻址向列相液晶混合物。在非极性材料侧面位置出现的氟原子(例如 29)，抑制了近晶相的出现，同时也导致了因为位阻影响而形成向列型液晶相趋势的出现。通过形成混合物，尤其是在低温下形成混合物来抑制出现高粘稠度的近晶 B 相，还是相当困难的。因此，只存在 B 相的近晶相液晶化合物，例如环己烷的带有长链的同系物，并不非常适合作为具有较大液晶态温度范围的混合物中的组分。而合成出醚(32)[31]原本希望用它降低粘度，尽管这个化合物表现出了向列型液晶相，然而，它依然具有很高的粘度。而其具有更长端基的同系物表现出了突出的近晶 B 相。尽管人们合成了没有氧原子的反-反-4-正烷基-4′-正烷基二环己烷 (33)，并希望它的向列型液晶相会比相应的酯(31)和醚(32)表现出更低的粘度，可它却只出现了近晶 B 相。而相应的带有附加的氧原子的反，反-4-正烷基-4′-正烷氧基二环己烷 (34)表现出了互变的向列相液晶相。有两个环的醚类化合物和三个环的醚类化合物具有比没有乙烷桥键的类似化合物稍高的粘度[34]，然而它们可以用来混配具有快响应时间的向列相液晶混合物。而具有烷基链的同系物则是纯近晶相的。有一些化合物作为向列相液晶批量生产，用于多路寻址的 TN-LCD，化合物 28～30 以及 34 和 35 就是其中重要的几个系列的代表。

表 4.5 以工业上有重要性的酯 36 和 37 作为参考化合物。化合物 36 和 37 具有平行于分子长轴的强偶极矩。具有强偶极矩是因为苯环端基上的氰基，连同 3 和 5 位上两个氟取代基共同的贡献[36]。这些氟取代基还有助于阻止形成反平行的二聚体。因此，增加了材料整体的介电各向异性[37]。36 和 37 酯类化合物呈现单向向列相，其清亮点低于室温。酯 38～40 含甲氧基乙醚端基取代了酯 36 的戊基链或酯 37 的丁氧链，不呈现明显的介晶相。在化合物 39 中多余氧的存在，与丁氧基酯 37 相比，不增加熔点。但是外推的清亮点要比丁氧取代基的酯 37 或戊基取代的酯 36 低很多。

许多端基带有甲氧基醚链的高极性的酯常作为降低 LCD 阈值电压的添加剂。甲氧基醚链的存在会导致分子偶极矩、介电各向异性以及垂直分子长轴的介电常数的增加。

表 4.5　苯基苯甲酸酯的相转变温度[35]　℃

序号	化　合　物	C		N		I
36		•	30	(•	-8)	•
37		•	72	(•	8)	•
38		•	97	[•	23]	•
39		•	72	[•	−27]	•
40		•	75	[•	8]	•

说明：方括号表示虚拟转变温度。

表 4.6　二醚基在两个苯环之间的三环化合物的转变温度[35]

序号	化　合　物	C		N		I
41	C_5H_{11} … F	•	145	[•	52]	•
42	C_5H_{11} … CN	•	133	[•	87]	•
43	C_5H_{11} … CN	•	85	[•	28]	•

表 4.6 表明，如果二醚基是在两个苯环之间，醚基对介晶和液晶转变温度的影响就不同了。这些化合物比表 4.5 多了一个环，增加了分子的长宽比，加上极性取代基的存在有希望出现高清亮点的向列相。但实际不然，这种液晶相的缺失也许是分子中两个芳环的分隔或偶极-偶极效应引起的[38]，也可能归因于存在柔性烷基连接引起的非线性构造。双醚 43 外

推的数值显示最低的清亮点,因为氰基苯那一半的侧链有两个氟原子。氰基苯 42 具有清亮点的最高外推值,因为在端基有一个氰基。

4.3 超扭曲向列型液晶显示器

4.3.1 液晶显示的 STN 模式

TN 型虽然具有如上所述的优异的显示性能,但由于其阈值特性不够陡峭,多路驱动的点阵显示非常困难,这是其弱点之一。个人电脑、电视图像需要几百个扫描线,而 TN 模式不过几十个。为解决这一问题,1984 年 T. Scheffer 等[39]提出新的工作模式,即超扭曲向列型(super twisted nematic,STN)模式。图 4.4 和图 4.5 表示了 STN 型的工作原理和阈值特性。在 STN 器件中,向列相液晶在两基板间形成 180°～270°扭曲的分子取向,并显示双折射效应。这种扭曲取向是可以通过加有微量手性物质的向列相液晶和基板的摩擦处理而得到的。若施加电场,则和 TN 型一样,液晶分子取垂直取向。在器件的两侧仍和 TN 型一样,设置偏振片。若不施加电压,入射光因液晶的双折射性而变为椭圆偏振光。因此,特定波长的光透过偏振片,液晶显示面看起来被着色。在加电压时,液晶几乎完全丧失双折射性,显示面看起来几乎无色。着色因偏振片的角度设定条件而异,一般使用黄色模式或蓝色模式。STN 模式的阈值特性比 TN 模式陡峭,如图 4.5 所示。因而,STN-LCD 比 TN 型扫描线多,可以进行多路驱动的大容量显示,已在手机等的显示器中大量使用。

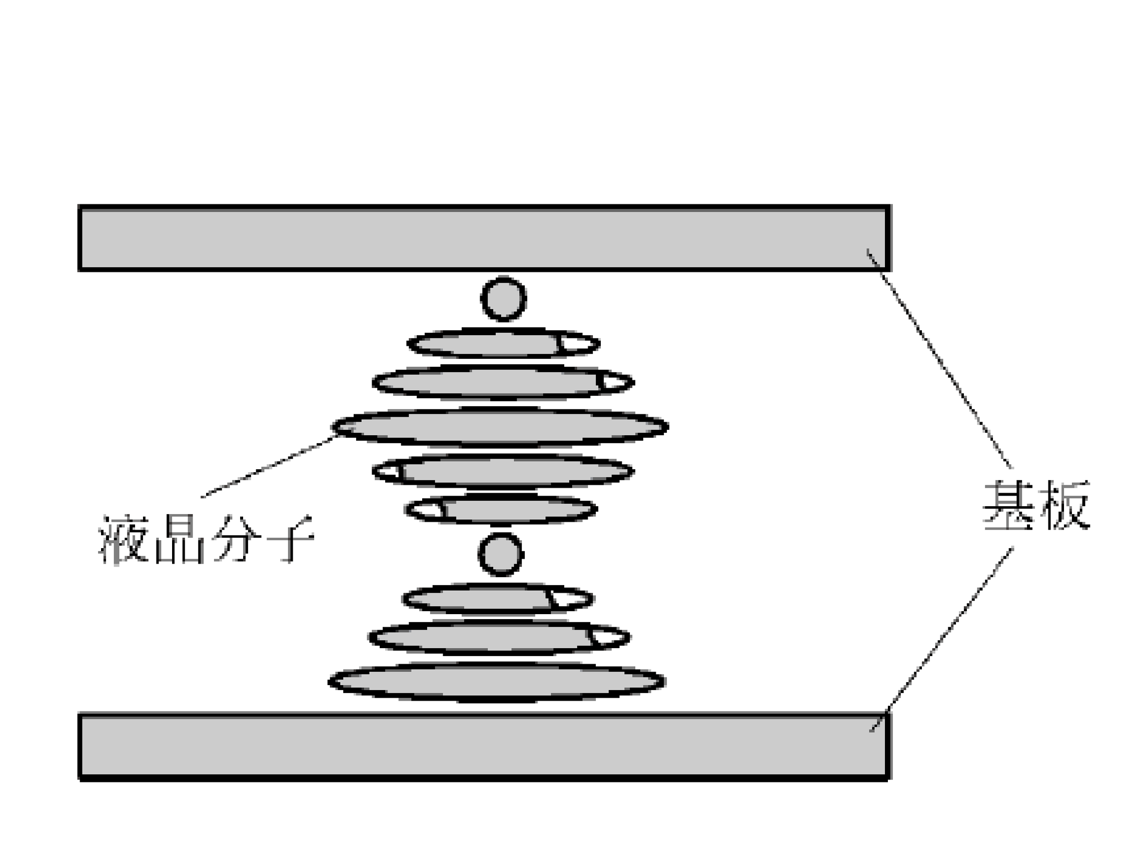


图 4.4　STN 模式液晶分子排列

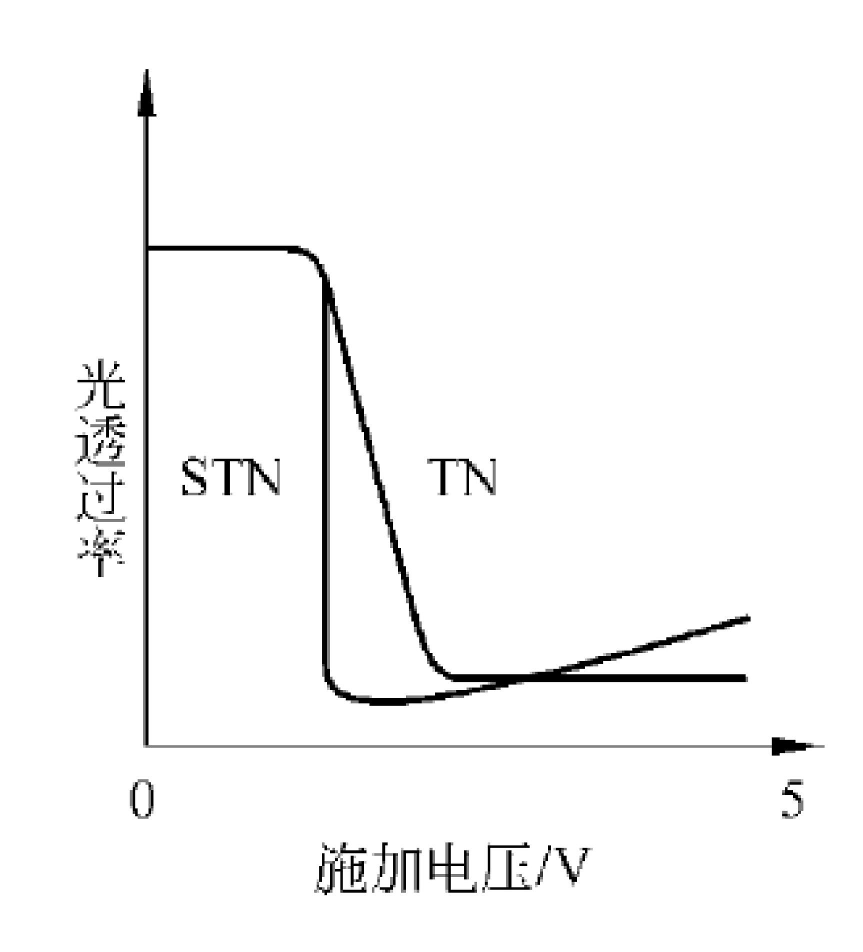


图 4.5　STN 模式的阈值特性

STN 模式的莫根条件如下:

$$\frac{d \cdot \Delta n \cos^2\theta}{\lambda} \gg \left|\frac{\varphi}{\pi}\right| \tag{4.7}$$

式中,θ 为扭曲层中的平均倾角;φ 为扭曲角。

利用电压作用引起分子取向变化和光学双折射效应的结合导致陡峭的阈值特性,这是 STN 器件的一大特点[40]。

4.3.2 STN-LCD 的向列相材料

STN-LCD 要求的液晶材料,许多方面都与 TN-LCD(无源)相类似。例如,为达到器件

快速响应，材料粘度要很低；要做到宽的工作温度范围，向列相温度范围要宽；为保持低的工作电压，要求材料有大的 $\Delta\varepsilon$；都要求很高的光化学、热、化学稳定性，包括对紫外光的稳定性。所有这些二者都基本相同，只是某些方面 STN 要求更为苛刻罢了。不过为提高电光曲线的陡度，STN 要求 k_{33}/k_{11} 大，而 TN 则相反。

1. STN-LCD 的极性向列相材料

表 4.7 收集了氰化物（13、16、44、14、18 和 45）的各项数据。这些只是可能的、众多的 STN 材料的一小部分。这些向列相化合物往往具有正的介电各向异性（$+4.5<\Delta\varepsilon<+34$），很有波动的介电比（$0.6<\Delta\varepsilon/\varepsilon_\perp<4.3$），及很高的弯曲/展曲弹性常数比（$k_{33}/k_{11}$）（见表 4.7）。这些化合物与其他相关液晶化合物的配合可以用于制作具有陡峭电光特性曲线和低阈值电压的向列相混合物，以便应用于 STN-LCD。然而，这种氰化物也推高了旋转粘度和体积粘度。

表 4.7　氰化物 13、16、44、14、18 和 45 的变换温度及其物性

序号	分子结构	相变温度/℃	$\Delta\varepsilon$	$\Delta\varepsilon/\varepsilon_\perp$	k_{11}/k_{33}	文献
13	C_5H_{11} … CN	C 22.5 N 35 I	+13.3①	2.0	1.43①	45
16	C_5H_{11} … CN	C 31 N 55 I	+11.2①	2.1	1.77①	20
44	C_5H_{11} … CN	C 62 N 100 I	+10.0①		2.35①	42
14	C_5H_{11} … N … N … CN	C 71 N (52) I	+34.0②	4.3	1.13①	19
18	C_5H_{11} … O … O … CN	C 56 N (52) I	+17.4②	2.2	1.36①	22
45	C_5H_{11} … CN	C 62 S_2 43 S_1 52 N 85 I	+4.5②	0.5	1.59①	23

说明：圆括号表示单向转变温度。

① 在 $0.96\times T_{NI}$ 归一化温度下测量。

② 混合液晶 10% 浓度推算值。

氟氰酯类液晶是最常见的 STN 单体之一（见表 4.5）。例如，在化合物 36、37 中，相邻的氟原子和氰基造成大的偶极矩，导致了其拥有目前观察到的液晶中最高的介电各向异性值（$\Delta\varepsilon>+50$）。这些性质使得化合物 36、37 及其同系物作为具有低的阈值电压和工作电压以及陡峭的光电特性的液晶混合物组分，广泛应用于 STN-LCD 的液晶材料生产过程中。当然，这种氰化物的旋转粘度和体积粘度往往比较高。

真正的突破发生在烯基取代基的向列相化合物的合成上，即在末端引进烷基或烷氧基的非共轭碳碳双键。一个非共轭碳碳双键可以很好地吸收近紫外光区的光，而这种光频低

于液晶显示屏种所使用的玻璃衬底的截止频率。因此,拥有末端烯基和烯氧基的向列相材料的烯基类似物在没有氧气和水分的环境下,化学、电化学、光化学稳定。研究还发现,这种烯基取代材料的物理性质,比如弹性常数和清亮点,与其同分异构体差距很大,取决于其位置和构型,例如双键的顺、反,见表 4.8。

表 4.8 化合物 16、46、47 的各项物性[4]

序 号	16	46	47
T_{CN}/℃	30	16	60
T_{NI}/℃	55	59	74
$k_{11}/10^{-12}$N(25℃)	8.98	9.40	9.41
$k_{22}/10^{-12}$N(25℃)	4.73	6.15	5.74
$k_{33}/10^{-12}$N(25℃)	18.3	22.8	24.1
k_{33}/k_{11}(25℃)	2.03	2.42	2.56
$\Delta\varepsilon$(1000Hz,25℃)	12.22	13.03	13.13
$\varepsilon_{\perp}$(1000Hz,25℃)	4.85	5.02	5.02
$\Delta\varepsilon(\varepsilon_{\perp}$(1000Hz,25℃)	2.52	2.60	2.62
Δn	0.119	0.136	0.130
n_o(589nm,20℃)	1.487	1.493	1.483
γ_1/(mPa·s)(25℃)	1.28	1.34	
η/(mm^2·s^{-1})(20℃)	215	221	

某些化合物的反式碳碳双键在远离分子核心(例如 46 和 47)的奇数位碳原子(1 和 3)上,见表 4.8。这类化合物表现出高的向列相清亮点,甚至高于端基无双键的(16)[20]。然而,研究还表明氰类物质(46 和 47)的大多数其他物理性质的数值同样高于类似的用作液晶显示屏(尤其是 STN-LCD)的向列相混合物组分的材料(16)。烯类化合物(46、47)的弹性常数比值 k_{33}/k_{11}、双折射(Δn)、介电各向异性($\Delta\varepsilon$)比参照化合物(16)高,但粘度是相近。所以,烯基取代物被广泛地用作 STN-LCD 液晶混合物组分,因为此类物质同时兼备陡峭的光电曲线、高清亮点、低粘度和快的响应时间。

表 4.9 中的化合物(46,48～52)热力学数据表明烯烃链长度对液晶转变温度的影响。清亮点显示了清晰的碳原子个数的奇偶效应。清亮点最高的是有奇数个碳原子的那些化合物(49、46 和 52)。这很可能是因为化合物 49、46 和 52 沿分子长轴的分子极化率的各向异性程度高于在烯基链上有偶数个碳原子的相关材料(48、50、51)。化合物 48 和 53～58[42,43]的转变温度(也被收集在表 4.9 中)也显示清亮点的奇偶效应以及长烯烃链的同系物中至少有一个低熔点。由于缺少立体异构,有末端碳碳双键的烯烃链在生产上比有反式碳碳双键的烯类化合物便宜。产生碳碳双键的化学反应会产生顺反异构体的混合物。顺式异构体可以通过化学或催化过程转化成能量更低的反式结构。然而,这一过程成本很高也费时间。不需要的残余异构体还必须清除,采取的方法常常是通过适当的有机溶剂重结晶。

表 4.9　反式烯烃-氰基苯基环己烷的换相转变温度　℃

序号	分子结构	C		N		I	文献
48	CN	•	56	(•	29)	•	42
49	CN (*E*)	•	66	•	73	•	42
50	CN (*E*)	•	45		55	•	42
46	CN (*E*)	•	16	•	59	•	42
51	CN (*E*)	•	14	•		39	42
52	CN (*E*)	•	18	•	49	•	42
53	CN	•	29	•	31	•	42
54	CN	•	50	•	53	•	42
55	CN	•	30	(•	10)	•	42
56	CN	•	46	•	53	•	43,42
57	CN	•	19	•	32	•	43,42
58	CN	•	38	•	53	•	42,43

说明：圆括号表示单向转变温度。

2. STN-LCD 的非极性向列相材料

由于分子二聚物的缺失，非极性向列相化合物的 k_{33}/k_{11} 值通常很低（$1.0<k_{33}/k_{11}<1.5$）。然而，它们仍然是 STN-LCD 向列相混合物的必要组分，因为它们可以降低极性化合物的向列相混合物的熔点和粘度以及提高混合物的多路传输能力。因此，高 k_{33}/k_{11} 比的烯烃液晶的合成变成了一系列非极性烯烃取代基化合物（即双键在端基不同位置）的合成。一些典型化合物列在表 4.10[42,44] 中。双环己烷化合物（61、62 和 64）一般熔点很低，清亮点高，这些化合物的双折射和粘度则非常低。

相应的三环化合物，例如 65～68(见表 4.10)，显示了比二环同系物材料更高的熔点和清亮点[43,44]。大多数此类烯烃化合物的低熔点和没有规则的近晶相(如近晶相 B)，使它们成为非常有用的液晶混合物。它们可以通过提高混合物的清亮点、降低其熔点来增加向列相的温度范围。两个环己烷环和一个苯环的存在造成了这些三环材料[42~44]的低粘度和低双折射率。短的端基甲基链有助于降低粘度和抑制近晶相的产生。从合成的角度来看，也是有利的。

表 4.10　烯烃取代的环己烷衍生物[46]的相转变温度 ℃

序号	分子结构	C		S_B		N		I
59		•	42			•	58	•
60		•	49			•	62	•
61		•	12	•	22		62	•
62		•	13			•	45	•
63		•	−8	•	52	•	64	
64		•	19			•	32	•
65		•	74			•	214	•
66		•	105			•	194	•
67		•	87			•	186	•
68		•	52	•	104	•	177	•

表 4.7～表 4.10 的数据显示，在特定位置上的反式碳碳双键造就了比相应的末端无双键材料更高的清亮点和更高的 k_{33}/k_{11} 值。近晶态被强烈抑制，尤其是近晶 B 相。这对形成低熔点、高清亮点和具有陡峭光电特性曲线的液晶混合物具有特殊优势。其对清亮点的影响和对近晶相的抑制在某种程度上是加和的，见表 4.11[45]。化合物 69[45] 只表现出近晶态 B。化合物 70 有一碳碳双键，它在较低温度时拥有近晶相，同时还有向列相。化合物 71 有两个双键，它显示出向列相，并且其清亮点仅仅高于化合物 69 和 70，而没有观测到近晶态。

化合物 72 有三个反式双键，它显示出所有化合物中最高的清亮点，并且是纯向列相[45]。然而，两个双键的化合物 71 的 k_{33}/k_{11} 仅仅略高于只有一个双键的化合物 70。因此，碳碳双键在弹性常数上的效果似乎不是加和的，至少不是线性或不变的。有两个碳碳双键的化合物的 k_{33}/k_{11} 仍然远低于极性化合物的，例如苯基苯甲酸酯(36)(见表 4.5)，和在末端没有碳碳双键的苯基氰(13、16、44、14、18 和 45)(见表 4.7)；并远远低于烯烃取代的苯基氰化物(46、47)的 k_{33}/k_{11}(见表 4.8)。

三种化合物(70～72)的粘度随着分子中碳碳双键数量的增加而增加。这是烯烃化合物中的普遍现象。三环烯烃化合物 73 和 74[45](见表 4.11)表现出了比二环同系物更高的清亮点。尽管其熔点低，但化合物 73 和 74 在非常高的温度才显示近晶 B 相。如预料的那样，其粘度同样比二环同系物高很多。可能是由于三环己烷的稀释效应，其 k_{33}/k_{11} 值比相应的二环材料略低一点。相似的效应也在反-4-正烷基环己基甲酸酯和相应有一个或两个反式末端碳碳双键的酯中找到[46~48]。然而，有两个末端烯链的酯在 2℃[46,48]的温度范围内只有向列相。相关的在末端带有非共轭杂原子的双环己烷化合物显示出相似的效应，它们明显不是加和的。这就强调了从一个介晶体系推断另一个的危险性。然而，由于氧原子和碳碳双键的同时出现，一些协同作用可以造成更宽的向列相温度范围和低的熔点[49~51]。这些效应和分子结构与弹性常数之间的关系还没有很好地解释。

表 4.11　非极性环己烷衍生物的相转变温度及其他物理性质　℃

序号	分子结构	C		S_B		N		I	γ_1	k_{33}/k_{11}
69		•	36	•	83			•		
70		•	37	•	53	•	69	•	27	1.60
71		•	56			•	90	•	37	1.67
72		•	86			•	121	•	49	
73		•	39	•	207	•	232		381	
74		•	22	•	189	•	253	•	442	1.57

表 4.12 列出三种非极性向列相材料的各项物理性质，这类端基含碳碳双键的化合物(76、77)的清亮点高于端基无双键的(75)。这些烯类化合物(76、77)的弹性常数比值 k_{33}/k_{11}、

双折射率(Δn)比参照物(75)要高,而介电各向异性($\Delta\varepsilon$)基本相近,但是粘度要低许多。如果与表 4.8 中三个极性化合物相比,除了一端氰基被氟原子取代外,另一端基本相同,都是带碳碳双键的烯烃。再就是表 4.12 是三环化合物,比二环的同系物有更高的熔点和清亮点,以及更宽的向列相温度范围。比较表 4.12 和表 4.8 的数据发现,三环烯类非极性化合物的 Δn、$\Delta\varepsilon$、k_{33}/k_{11} 以致粘度都比二环极性化合物的低。正是由于这些显著的特性,端基带有碳碳双键的多环非极性化合物被广泛用于液晶混合物,以调节不同的性能要求。这不仅用于 STN-LCD,也广泛用于 TFT-LCD。

表 4.12 三种非极性向列相材料的各项物理性质 ℃

分子结构	C_2H_5…F F	$H_2C{=}HC$…F F	$H_2C{=}HC{-}C_2H_4$…F F
化合物序号	75	76	77
T_{CN}/℃	41	43	41
T_{NI}/℃	85	106	124
Δn(589nm,20℃)	0.075	0.089	0.094
n_e(589nm,20℃)	1.564	1.581	1.583
$k_{11}/10^{-12}$N(25℃)	14.08	13.90	14.19
$k_{22}/10^{-12}$N(25℃)	12.34	11.54	12.94
$k_{33}/10^{-12}$N(25℃)	21.32	21.80	23.51
k_{33}/k_{11}(25℃)	1.51	1.57	1.66
$\Delta\varepsilon$(1000Hz,25℃)	5.8	5.2	4.9
$\varepsilon_{\perp}$(1000Hz,25℃)	4.2	3.9	3.7
$\Delta\varepsilon/\varepsilon_{\perp}$(1000Hz,25℃)	1.4	1.3	1.3
γ_1/(mPa·s)(25℃)	98	82	86
η/($mm^2\cdot s^{-1}$)(20℃)	25	21	23

数据来源:石家庄诚志永华公司提供。

正如表 4.8~4.12 中所展示的那样,烯类化合物被用作高信息存储的 STN-LCD 液晶混合物的主要组分(见表 4.13)[52~54]。表中所引用的数据显示了为不同性能的 STN-LCD 所设计的混合物的物理参数的平均大小[55,56]。液晶材料公司常常会提供整套的 STN-LCD 的液晶混合物,但也为单个顾客提供特定配制的混合物,表 4.13 是石家庄诚志永华公司提供的三种典型 STN-LCD 混合物的数据,用以说明常用混合液晶的总体性质。就其综合性能而言,三种混合物从左至右档次升高。

表 4.13 三种典型 STN-LCD 混合物的性质

商品型号	SLC5621-000	SLC074421-000	SLC084623-000
T_{SN}/℃	<−40	<−40	<−40
T_{NI}/℃	92	103	101
V_{10}/V(25℃)	2.15	2.10	2.38
Δn(589nm,20℃)	0.130	0.128	0.129
n_e(589nm,20℃)	1.627	1.621	1.624

续表

商 品 型 号	SLC5621-000	SLC074421-000	SLC084623-000
$k_{11}/10^{-12}$N(25℃)	15.1	15.6	12.3
$k_{22}/10^{-12}$N(25℃)	13.5	15.5	12.3
$k_{33}/10^{-12}$N(25℃)	22.7	26.5	23.2
k_{33}/k_{11}(25℃)	1.50	1.70	1.89
$\Delta\varepsilon$(1000Hz,25℃)	7.8	8.9	7.2
$\varepsilon_{\perp}$(1000Hz,25℃)	4.0	4.0	3.5
$\Delta\varepsilon/\varepsilon_{\perp}$(1000Hz,25℃)	2.0	2.2	2.1
γ_1/(mPa·s)(25℃)	113	96	78
η/($mm^2 \cdot s^{-1}$)(20℃)	18	17	14
dV/dT(−30～20℃)	1.04	0.99	0.97
dV/dT(70～20℃)	0.87	0.94	0.94

数据来源：石家庄诚志永华公司提供。

4.4　薄膜晶体管液晶显示器

薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)使液晶显示器面目一新，真正进入高画质、真彩色显示的全新阶段，奠定了当今它在平板显示的垄断地位。

TFT-LCD 也是在两块玻璃之间注入液晶，这一点与普通无源 LCD 没有差别，而且常用的工作模式仍然是 TN 模式。所不同的是上、下两块基板。上基板的铟锡氧化(ITO)膜不需要光刻，作为液晶的一个公共电极。下电极需光刻出行扫描线和列数据线，构成一个矩阵。在其交点上制作出 TFT 有源器件和像素电极。

TFT-LCD 的特点是：占空比接近 1，与扫描行数无关；基本上消除了无源矩阵中的信号交叉问题；液晶像素上的电压与列信号电压成正比，为灰度的表达提供了方便；液晶像素上的电压可保持一帧时间，降低了对液晶响应特性的要求；提高了显示画面的质量等。

现在为克服液晶显示视角窄的问题(尤其是电视对视角的要求高)，常采取宽视角的其他模式。不同的 TFT-LCD 模式对液晶性质有一些明确的要求。其间常常包含一些矛盾的要求，即高清亮点与低粘度共存，高极性与低粘度共存。实际上很难获得既有高清亮点(宽的工作温度范围)，又是低粘度(响应速度快)的液晶，或者既是高极性(低工作电压)，又是低粘度的液晶。好在近来，在正介电化合物中引入 CFO 桥键或通过引入负介电茚满衍生物，克服了这些限制，取得某些突破。

一些性质，例如溶解度等，对实际应用起着决定性作用。还有液晶必须是化学、光化学和电化学稳定的。液晶的电阻应当尽可能保持不变，这是最基本的。这就要求液晶混合物具有比无源 TN-LCD 高若干数量级的线电阻(10^{12}～10^{14} Ω/cm)。电荷保持率(VHR)是反映液晶混合物固有电阻的重要指标：

$$\mathrm{VHR} = \left[(1 - e^{\frac{-2T}{\tau}})\left(\frac{\tau}{2T}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{4.8}$$

式中，T 为帧时间；τ 为像素和存储电容的时间常数。

用于有源矩阵寻址 TN-LCD 的向列混合物要求高的且恒定的电阻，这意味着需要新的

满足这些要求和其他特殊要求的液晶，如低粘度和高的正介电各向异性。从实验上看，VHR 值随液晶的介电各向异性的增加而减少。因此，高极性与 VHR 的组合是常见的另一矛盾的要求。只有很少的超氟化合物(SFM)可以满足这种组合要求[57]。

4.4.1 垂直排列

LCD 的垂直排列(VA)模式(见图 4.6)是 1988 年引入的[58]，用于监视器。这是一种双折射模式，它的阈值电压由下式表示：

$$V_{th} = \frac{\pi}{d}\sqrt{\frac{k_{33}}{(-\Delta\varepsilon)}}$$

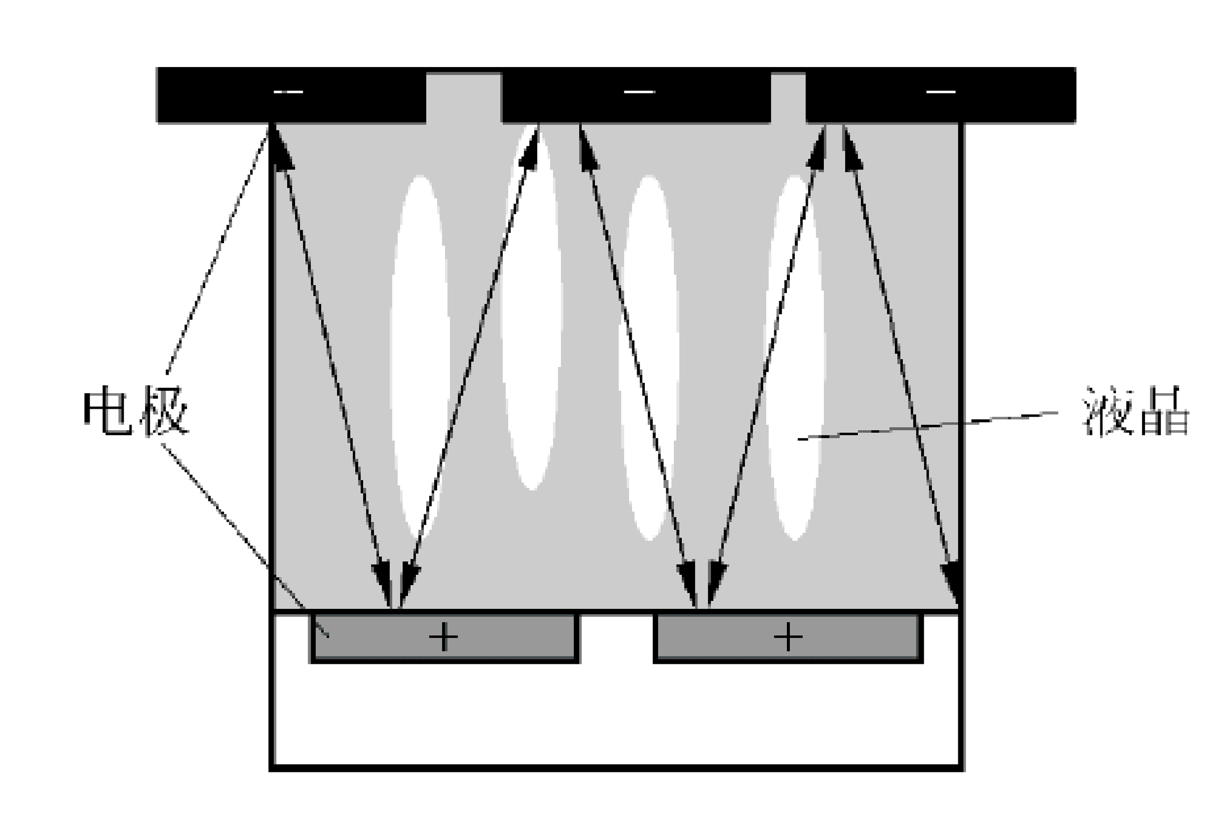


图 4.6　VA 模式的原理图

这种模式要求负介电各向异性液晶材料。没有外加电场时，它的分子指向矢方向是垂直于显示器基片，由于这种均匀的取向和交叉的偏振片，VA 模式工作在所谓常黑状态。对于入射光，处于关态的液晶行为类似于各向同性的介质。其结果，可以达到非常好的黑态，与波长、温度无关。VA 显示器通过像素和电极设计可以获得很高的开口率，形成高亮度。这就使得 VA-TFT-LCD 有好的对比度。它的快速响应时间也不成问题，但是与 TN 或面内开关(IPS)模式相比，VA 模式的灰度调节相对比较慢，因为透过率随电压变化速率慢，特别是接近黑态时。近来使用所谓过电压技术稍有改善。

VA 模式由于引进多畴的各种技术(如两种改进型的 MVA、PVA)可以得到很好的视角[59]。

VA 模式标准 TFT 驱动要求工作电压在 6V 以下。液晶混合物介电各向异性至少要在－3 附近。同时考虑相应的弹性常数。从黑到白的开关时间至少要小于 16ms，才能实现全动态图像。要大幅度改善灰度响应时间就得开发低粘度液晶。要求 $d \cdot \Delta n$ 稍小于 0.48。这样，对于目前使用的盒厚，用于 VA 混合物的 Δn 大约在 0.08～0.15。因为在 Δn 这个范围内，液晶混合物的粘度也许还不够小，要求更小的盒厚，3μm 或更小的盒厚要求更高的 Δn 值。

负性介电各向异性液晶通常是侧向极性取代基，导致偶极矩垂直于分子长轴。胡刚等人曾对显示用负介电各向异性液晶有过比较系统的总结[60]。VA 模式常用的负介电各向异性液晶是基于 1,2-双氟苯取代基[61]衍生物。双氟取代的烷氧基化合物，如表 4.14 中的 78 和 79，推测的 $\Delta\varepsilon$ 值为－6。但是对于快速反应的 TV 混合物，苯基环己烷衍生物(如 79)的粘度是太高了。烷基衍生物 80 的粘度在设计的范围内，可是 $\Delta\varepsilon$ 太小了。在苯基双环己烷结构的环己烷环上另加侧向氟原子，如化合物 81，$\Delta\varepsilon$ 值将增加。但是化合物 81 的 γ_1 甚至高于化合物 79。显然，环己烷环的侧向氟取代的 $\Delta\varepsilon$ 对 γ_1 有很强的影响。

除了有更高的 Δn 外，环己烷联苯衍生物 82 有明显改善，其中 $\Delta\varepsilon$ 和清亮点与化合物 76 相当，γ_1 减少了近 50%。

对化合物 82 和 83 的比较证明不同极性取代基的影响。靠很强的吸电子 CF_3 基团的作用，一个侧向氟原子取代可使 $\Delta\varepsilon$ 增加 24%。但是其代价却是 γ_1 增加了 174%。从中可得出结论，低 γ_1 值不可能从大侧向取代基的化合物中找到。同时还应当知道化合物 83 已不

在显示液晶相[62]。

表 4.14　负 Δε 和中等 Δn 的液晶性质

序号	分　子　式	相变温度/℃	Δε①	Δn	γ_1	文献
78	F F C_5H_{11} OC_2H_5	C 49 N (12.9) I	−6.2	0.099	110	61
79	F F C_3H_7 OC_2H_5	C 79 S_B(78) N 184.5 I	−5.9	0.096	413	61
80	F F C_3H_7 CH_3	C 67 N 145.3 I	−2.7	0.095	218	
81	F F F F C_5H_{11} CH_3	C 61 N 128.9 I	−4.6	0.087	549	
82	F F C_3H_7 OC_2H_5	C 80 N 173.3 I	−5.9	0.156	233	
83	F_3C F C_3H_7 OC_2H_5	C 80 I	−7.3	0.133	637	62
84	F F F C_3H_7	C 99 I	−7.1	0.086	136	63
85	F F F F C_3H_7	C 85 I	−8.6	0.085	142	63

① 从 Merck 混合物 ZLI-2857 中推算出来。

当使用三联苯结构[63,64]，进一步减小高 Δn 化合物的粘度是可能的。表 4.15 中化合物 86 呈现中等的负介电各向异性、高的清亮点和只有 90mPa・s 的粘度。

如同上述，附加侧向氟取代基造成负 Δε 值的增加。从化合物 86 到 89，Δε 从−2.5 到−7.2。另一方面，清亮点从化合物 86 到 89 下降了 100℃以上。在六氟三联苯的化合物 89 中失去了液晶相。在 VA 显示器中，引进薄的液晶盒厚，为了得到快速开关需要低 Δn 值的液晶混合物。因为它不可能在环己烷化合物上加侧向氟取代再向前迈一步，而茚满衍生物为此开辟了道路。84 和 85 茚满衍生物显示了高负性 Δε 值和低粘度、低 Δn 值。与化合物 78 比较，尤其是 85 具有明显的高清亮点，Δε 更负，只有 γ_1 值稍微提高了点。

表 4.15 负 $\Delta\varepsilon$ 和高 Δn 的液晶性质

序号	分子式	相变温度/℃	$\Delta\varepsilon$①	Δn	γ_1	文献
86	C_2H_5–Ph–Ph(2,3-F,F)–Ph–C_4H_9	C 73 N 115.2 I	−2.5	0.233	90	61,64
87	C_5H_{11}–Ph(2,3-F,F)–Ph–Ph(2,3-F,F)–C_5H_{11}	C 88 N 89.2 I	−4.3	0.201	210	65
88	H_3C–Ph–Ph(2,3-F,F)–Ph(2,3-F,F)–C_4H_9	C 85 N (50.5) I	−5.5	0.205	277	
89	C_4H_9–Ph(2,3-F,F)–Ph(2,3-F,F)–Ph(2,3-F,F)–C_4H_9	C 97 I	−7.2	0.167	345	

① 从 Merck 混合物 ZLI—2857 中推算出来。

用于监视器的液晶混合物，为了满足特殊的 Δn(约 0.08)和 $\Delta\varepsilon$，采用了化合物 78，79 和 80(当然不止这些)。除这些化合物外，环己烷二苯衍生物(如化合物 82)和三联苯衍生物(如化合物 86)，在改善电视用液晶混合物旋转粘度 γ_1 中，在高 Δn 值下保持混合物工作电压是很有效的。带低 Δn 值的快速开关混合物含茚满衍生物(如化合物 85)。

4.4.2 紫外光垂直排列

紫外光垂直排列(UV^2A)是垂直排列(VA)模式的一种，采用垂直排列模式已实现量产的还有多畴垂直排列(MVA)、图形垂直排列(PVA)以及它的改进型 SPVA、PMVA 等。传统的 VA 排列一般是利用在彩膜(CF)上预置的突起物使液晶在不加电压时不是垂直立排列，而是偏向某一个角度；当施加电压时，液晶分子转向水平方向以让背光快速通过，这样便可以大幅度缩短响应时间，也因为突起物改变液晶分子排列，使视角更为宽广。在视角的增加上可达 160°以上，反应时间缩短至 20ms 以内。

UV^2A 技术的显著特点是在液晶面板的两块基板上既无突起物也没有沟槽(如图 4.7 所示)。这就省去了彩膜基板上突起物的制作以及阵列板上取向膜的摩擦工艺(摩擦形成沟槽)，提高了像素开口率，也就提高了背光的利用率。此外，还有利于提高面板的响应时间。

UV^2A 技术所用的液晶材料与 VA 所用的材料基本上是一样的。UV^2A 技术的关键在于是否能找到一种光致取向膜取代传统的聚酰亚胺(PI)。如能这样，既克服了取向层摩擦处理带来大量粉尘和带电粒子的问题，也避开了 PI 固化温度过高，对器件显示特性和产品合格率造成的不利影响。

主要的光致取向法大致有三种：光致顺反异构取向法、光敏自组装取向法和线性偏振聚合(LPP)法。

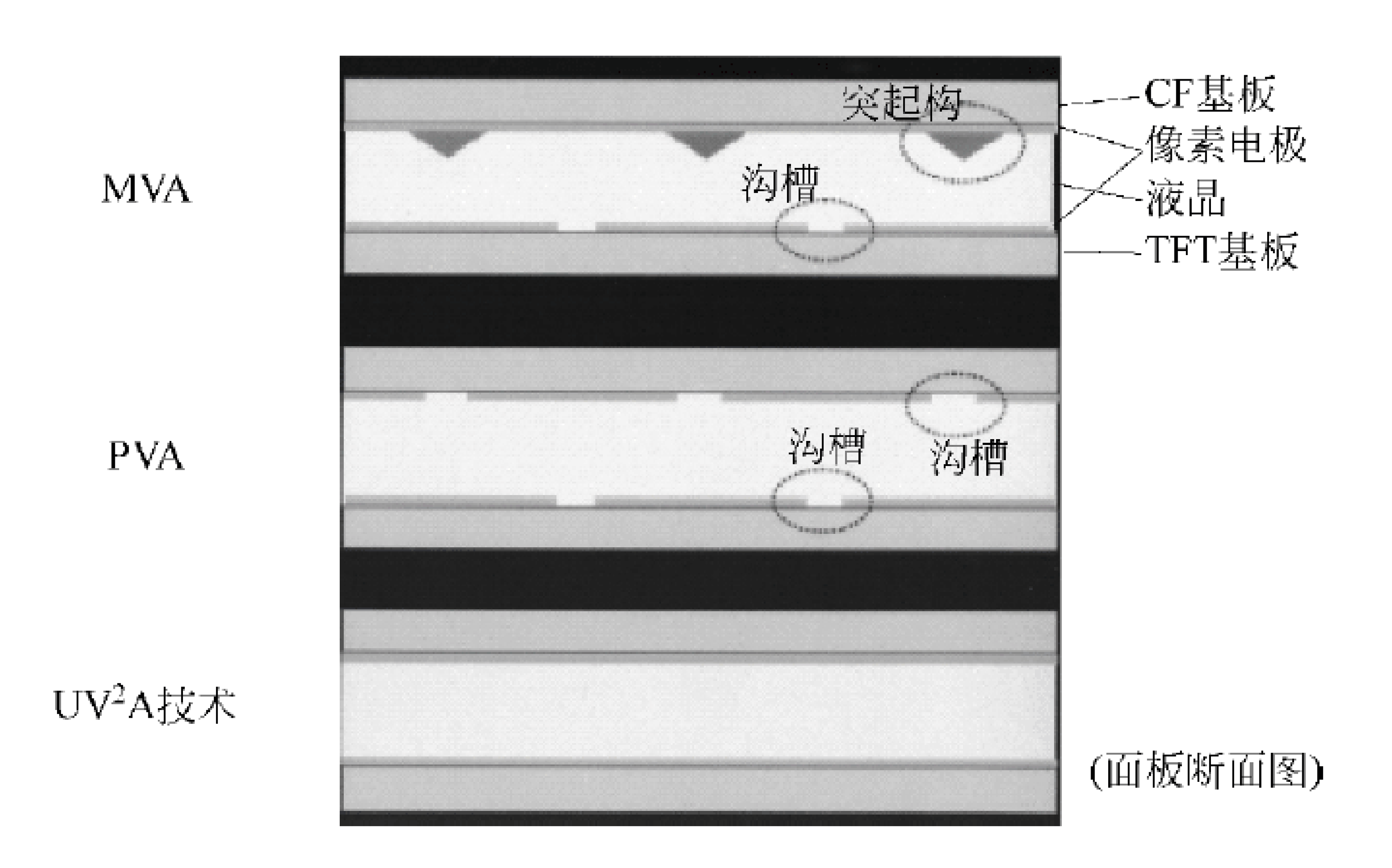


图 4.7　UV²A 与传统 VA 在面板结构上的比较

LPP 法是通过基片上的预聚物膜在紫外偏振光下聚合而实现取向的[66]。这种方法是 1992 年由 Schadtl[67]首先提出的。LPP 法光化作用的原理是基于分子偶极矩跃迁的选择吸收,即只有与偏振光偏振方向平行的分子才能吸收一个适当频率的光子而产生跃迁偶极矩,从而发生化学反应。对于不同的高分子薄膜,光化反应有所不同。如对于聚酰亚胺,光化反应使其中一定方向的 C ═O 或 C—N 等键发生均裂,产生一定空间分布的—COOH、—COH、—NH 等极性基团。对于肉桂酸聚乙烯醇酯类,一般认为是光化反应使与偏振光方向平行的侧链双键发生[2+2]光环化反应,引起交联,如图 4.8 所示,同时侧链上的双键会发生顺反光异构化反应。

图 4.8　肉桂酸酯的环加成反应

一般认为,LPP 膜对液晶分子的取向作用是下列三种各向异性表面作用力共同作用的结果:①范德华力;②空间作用力;③不同方向上生色基团不同的反应程度。但是究竟什么是诱导液晶分子有序排列的决定性因素,目前尚无一致的认识。

Schadt 等用 LPP 法处理玻璃基片上的聚乙烯醇甲基肉桂酸酯(PVMC)膜,LPP 膜显示了紫外二向色性和光学各向异性,并获得液晶分子的平行取向。然而不足之处是这种 LPP 膜热稳定性较差,耐温通常低于 70℃。1995 年 Schadtl 等[67]作了改进,在肉桂酸的 4 位上引入苯氰基,以聚甲基丙烯酸羟乙酯替代聚乙烯醇,提出用混合 LPP 法提高取向膜的光稳定性和热稳定性。1996 年 Reznikov 等[68]鉴于聚乙烯醇肉桂酸酯(PVCi)的 LPP 取向中长时间照射预倾角趋于 0°以及时间和高温不稳定性,而提出了在磁场中取向的 LPP 改进方

法。磁场方向与盒平面成 45°，紫外光偏振方向平行于盒平面而垂直于磁场方向，最终获得了 140℃稳定的 10°～16°的预倾角。

Schadt 等[69]以香豆醇的聚甲基丙烯酸酯为预聚物，使用 LPP 法获得了耐温高达 200℃、预倾角在 0°～90°范围可变的取向膜，在 LPP 膜的实用化方面取得了很大的进展。他们提出了一个破坏光化学对称性的方法。用这个方法，通过改变偏振光的入射角来调节液晶盒的预倾角。与以前液晶分子指向矢垂直于偏振光的偏振方向不同，得到的取向膜在偏振方向和入射方向所组成的平面内取向。香豆醇酯的光化学反应如图 4.9 所示。

图 4.9　香豆醇酯环加成反应生成的两种异构体

紫外光照射形成的取向膜锚定能弱和热稳定性差一直是困扰 LPP 法的一个主要问题。为提高 LPP 取向膜的特性和热稳定性，通常在上述光敏材料的基础上采用聚合物共混、接枝等的手段加以改性。

(1) 聚合物共混

孙宏等[70]采用聚乙烯醇的衍生肉桂酸酯为预聚物，其中肉桂酸的衍生物包括其对烷氧基、对氟、对氯和对二氟甲氧基取代物。他们采用共混的方法，在聚乙烯醇肉桂酸酯中掺入 PI，从而获得了 110℃稳定的取向膜。Kim[71]等同样采用共混聚乙烯醇和 PI 的办法，在全面评价了这种 LPP 膜的 DSC、UV 和 IR 谱图和取向的热稳定性后，指出提高亚胺化率将有效提高膜的取向热稳定性。

(2) 聚合物接枝

刘嘉等[72]采用对烯丙氧基肉桂酸对丙氧基苯酚酯接枝聚硅氧烷（PSPAC）作取向剂。并用示差扫描量热和偏光显微镜分析进行表征，确定其相变温度和液晶织构。热降解机理

的红外研究表明，这是一种热稳定性远远优于传统光致取向材料聚乙烯醇肉桂酸酯的新型液晶光致取向剂。实验结果表明，LPP 取向法可实现液晶分子良好的垂直和平行取向。廖光勋[73]等通过羟基聚酰亚胺与肉桂酸的接枝反应合成了具有光敏性的聚酰亚胺，并且通过红外、核磁确定了光敏性聚酰亚胺的结构。将合成的聚酰亚胺作为液晶取向层用在液晶显示器件中，证明其有良好的热稳定性。当肉桂酸末端基团为丁烷氧基时，液晶盒在 200℃以下是能稳定取向的，但预倾角还偏小。

(3) 减小预聚物分子尺寸、增加光聚合膜取向度

如前所述，研究的光取向膜材料均是由大分子组成的，相对分子质量通常为 $10^4 \sim 10^5$，其分子形状为柔性长链状。在线偏振光照射下，发生的是光交联反应。由于其结构特性的原因，大分子材料的空间位阻大，光交联反应的效率及形成取向膜的取向度不是十分理想。一般来说，凡是采用大分子材料制备的光控取向膜对液晶分子的锚定能力都很弱。

为了增加光控取向膜对液晶的锚定强度，闫石、于涛[74]等认为应从增加光聚物取向有序度入手。光聚物刚性单元的周期长度应与液晶分子尺寸相当，减小预聚物分子尺寸，减小空间位阻，增加光交联反应效率，是增加光聚物取向有序度的有效方法。于涛提出了用肉桂酸单体替代光敏高分子进行定向聚合的光取向方法，对光取向技术进行了系统探索，取得了良好效果。

光致取向是产业界(包括学术界)长期以来追求的目标，但种种努力均未能奏效。目前日本夏普公司在其 10 代线上产业化的 UV^2A 技术是实现这个目标的最新努力。不过 UV^2A 采用的取向膜基本上属于改性的聚酰亚胺(PI)，紫外光的作用在于光分解聚酰亚胺部分烷基支链，而不是光聚合。也就是带烷基支链的聚合物在偏振紫外光照射下，由于在特定方向上的烷基支链的方位角取向分布产生了各向异性化，从而导致液晶均匀取向并产生预倾角[75]。为了达到宽视角的目的，还要引入多畴工艺，增加了工序。尽管如此，因为省去了摩擦工艺，还是显现出它的突出优点。不过 UV^2A 技术的问题是取向膜在紫外光作用下形成的锚定能比较弱，可能影响液晶取向的稳定性。

4.4.3 面内开关模式

在面内开关(IPS)模式的显示器中，分子排列发生在平行于基板的平面上[76]。这要求两个电极都制作在一个后基板上。通过加在一对电极之间的横向电场来控制液晶分子排列，如图 4.10 所示。在 IPS 模式中向列相液晶分子在两个基板间平行、均匀排列。当电极上施加电场，液晶分子在平行于基板面的状态下，发生旋转取向。液晶元件的两侧设置有线偏光片，使入射光一侧的偏振光轴平行于初始取向的液晶分子的长轴方向。当电压被断开时，入射光不受双折射影响，入射光被检偏片完全阻挡，与视角无关；当因施加电压而分子旋转时，则产生双折射效应，发生光透过量的变化。光透过量的变化在转角为 45°时最大。在液晶分子这种面内取向变化中，光透过量的视角相依性比 TN 模式、VA 模式小得多。IPS 模式可以得到大视角特性，这对电视机是非常重要的，它可以降低色迁移。但对于监视器(MNT)重要性就降低了。

根据电场 Freedericksz 转变，面内开关(IPS)模式阈值电压有如下关系：

$$V_{th} = \pi \frac{l}{d}\left(\frac{k_{22}}{\Delta\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$$

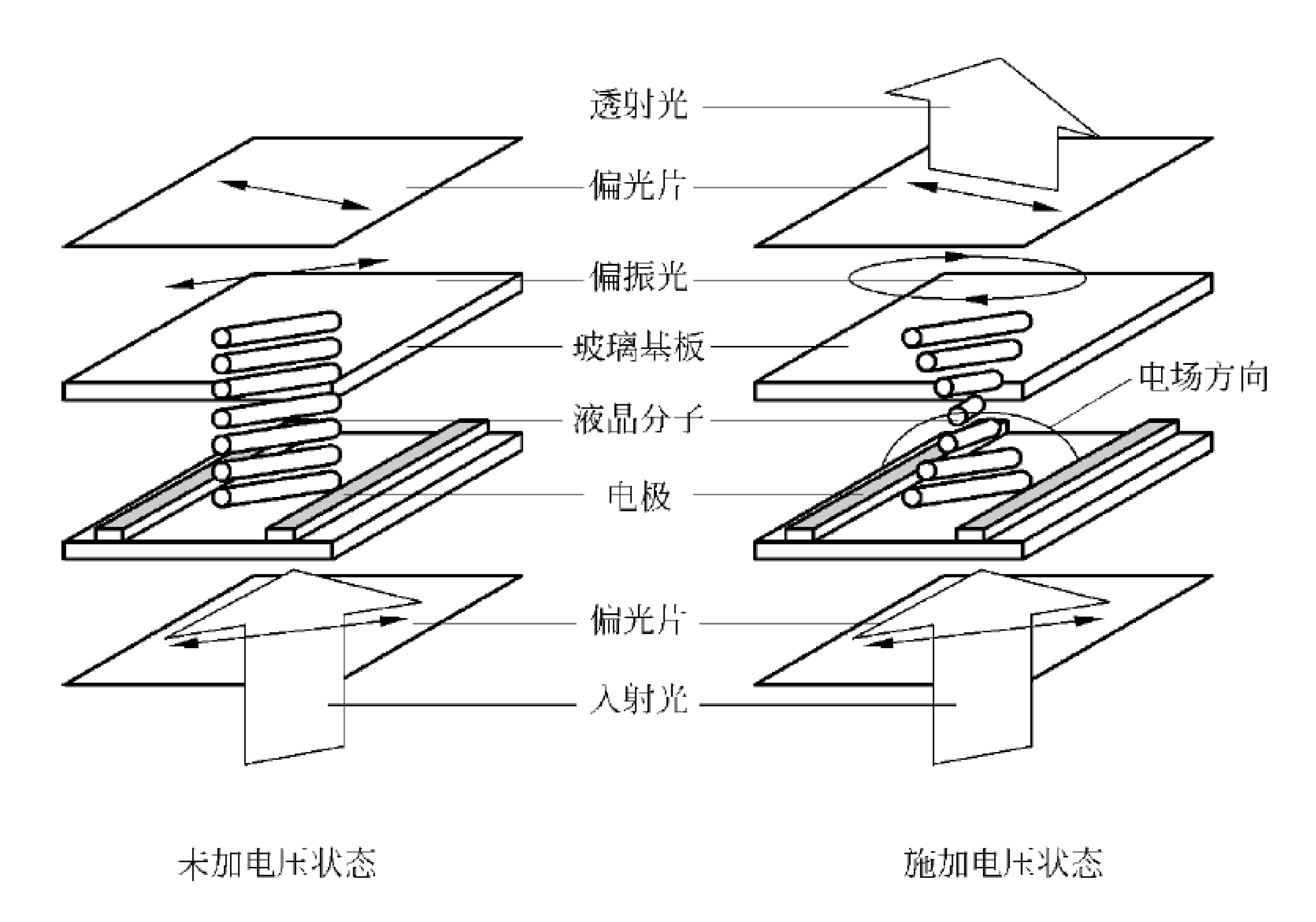


图 4.10 IPS 模式原理图

式中，l 和 d 分别是电极间距和液晶盒厚度。阈值电压与电极间距和液晶盒厚度的比值成正比。一般而言，液晶盒厚度在 3～5μm，而电极间距在 10μm 左右。

这种电极结构的缺点是限制了开口率，结果降低了亮度。所以重要的任务是在一定的对比度下提高亮度。最简单的方法是增加开口率，也就是增加内置电极的距离。但这要造成驱动电压的增加，补偿的办法是要求更高的 $\Delta\varepsilon$ 的液晶材料，但这一般要导致更高的旋转粘度，它将恶化开关时间。这样一来，这种模式要求液晶改善 $\Delta\varepsilon$ 对 γ_1 的关系。因为 IPS 要求 $d\cdot\Delta n$ 稍大于 0.3，对于标准盒厚，液晶混合物必要的 Δn 要在 0.08～0.09 之间。直到现在，已经产业化的只有利用正介电各向异性的 IPS。

大于 10 的 $\Delta\varepsilon$ 值与 0.08～0.09 的 Δn 值相结合，实际上不只是利用氟化苯环基团来实现，利用极性连接基团或其他极性桥键是需要的(表 4.16)。比较化合物 90 和 97 可见酯基团的影响，比较化合物 91 与 97 可看出二噁烷的影响[62]。如果酯连接基处于两个芳环之间，影响更明显，好处是芳烃酯(92)的清亮点高，但用于 IPS 混合物的缺点是 Δn 几乎加倍[77]。

表 4.16 中、高 $\Delta\varepsilon$ 的液晶性质

序号	分 子 式	相变温度/℃	$\Delta\varepsilon$	Δn	γ_1	文献
90	C_3H_7–(环己基)–(环己基)–COO–(3,4,5-三氟苯基) F F F	C 56 N 117.2 I	11.1	0.067	175	
91	C_3H_7–(环己基)–(1,3-二噁烷基, O O)–(3,4,5-三氟苯基) F F F	C 74 N (51.2) I	17.0	0.068	201	62

续表

序号	分　子　式	相变温度/℃	Δε	Δn	γ_1	文献
92	C_3H_7 F O CO OCF_3	C 67 S_A 106 N 156.3 I	15.4	0.126	206	
93	C_3H_7 F F CF_2O F F F	C 48 I	25.2	0.157	96	77,78
94	C_3H_7 F F F F F	C 108 I	23.4	0.209	177	
95	C_3H_7O F F F F CF_2O F F F	C 72 I	35.8	0.135	203	77
96	C_3H_7 O O F F CF_2O F F F	C 84 N 129.4 I	27.5	0.095	336	72,77 79,80

用二氟甲氧基(CF_2O)作桥键的液晶第一次提出是在 1990 年[78]。那时,只有两个芳环之间带 CF_2O 基团的某些化合物,经过几年的努力,1990 年代末,CF_2O 连接的化合物很宽的结构变化已经取得[79,80]。除了低粘度,某些 CF_2O 连接的液晶意想不到的特点是高的溶解性,七氟化合物 93(表 4.16)是很好溶解的,而且提供 Δε 为 25,低 γ_1(96mPa・s)。类似的五氟化合物 94,没有 CF_2O 连接基,熔点 100℃ 以上,溶解度差。加多于两个氟原子到 93 上,并引进烷氧侧链,九氟化合物 95,Δε 达到 35。然而,与化合物 93 比较,γ_1 多于加倍。

另外一个途径是把二噁烷环与氟代苯环和 CF_2O 桥键结合起来,得到化合物 96。这个四环化合物具有约 30 的 Δε,清亮点约 180℃(高于 93),相对低的 Δn 和可接受的 γ_1。基于这种结构特征的化合物对改善用于 IPS 模式的液晶材料性能中很重要。

由 90、91 和 92 组成了标准 MNT 用液晶混合物,这些化合物与 CF_2O 化合物 93 和超低粘度化合物 104[79] 组合是取得高 Δε 和低 γ_1、用于 TV 的液晶混合物非常有效的办法。

4.4.4　边缘场开关模式

边缘场开关(fringe field switching,FFS)[81,82] 技术通过同一平面内像素间电极产生边缘电场,使电极间以及电极正上方的取向液晶分子都能在(平行于基板)平面方向产生旋转转换,从而在增大视角的同时提高液晶层的透光效率。

FFS 是针对 IPS 模式的某些缺陷提出。传统的 IPS 模式,在电极之上液晶分子不随所

加电场转动，使得 IPS 模式光的透过率偏低。对于 FFS 模式，设计液晶盒时，让电极间距 l 小于盒厚 d 和电极宽度 w，在加电场时，产生的电力线不是平行于基板，而是在整个面上形成抛物线。换句话说，在电极上方既有电场的水平分量，又有电场的垂直分量。因此，电极上的液晶分子也可以旋转，从而提高了盒的透过率(见图 4.11)[83]。

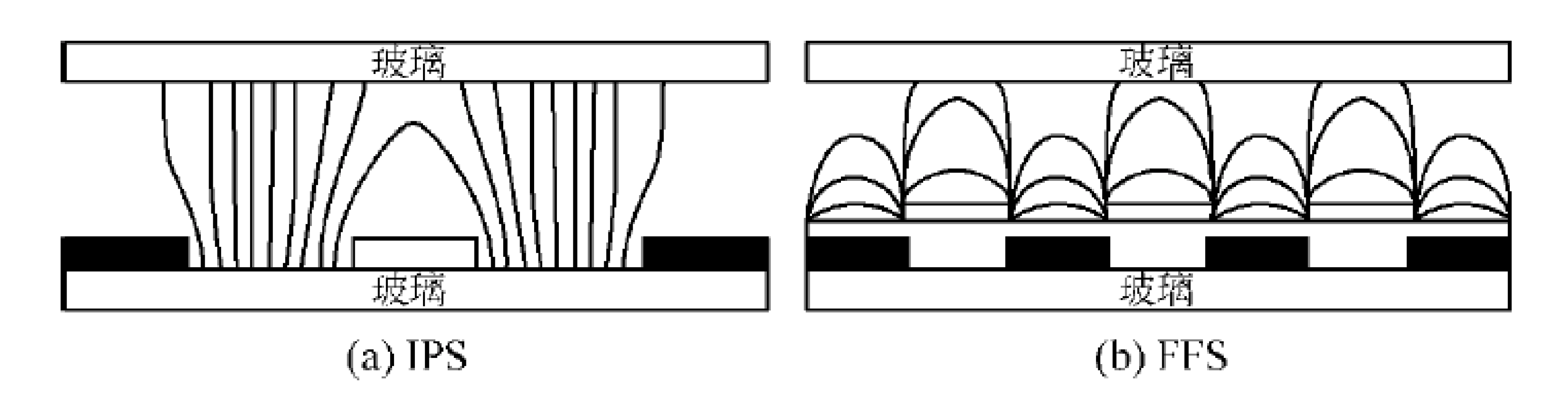


图 4.11　IPS 和 FFS 的原理图

FFS 技术与 IPS 技术虽然同属于平面开关模式宽视角技术，但它相对于 IPS 技术又有很大的不同。首先是将 IPS 的不透明金属电极改为透明的 ITO 电极以增加透光率，而透过率的提高是液晶器件孜孜追求的目标。另一方面，正负电极不再间隔排列，而是将正负电极通过绝缘层分离重叠排列，可大大缩小电极宽度和间距，这样通电时，在电场作用下电极间和电极上的液晶分子均在平行于面板的面内旋转，保证在各个方向上光均穿过液晶分子的短轴，没有方向依赖性而扩大视角(图 4.12)。FFS 技术在实现宽视角的前提下，同时实现了高透光效率、高对比度、高亮度、低色差等优良特性。

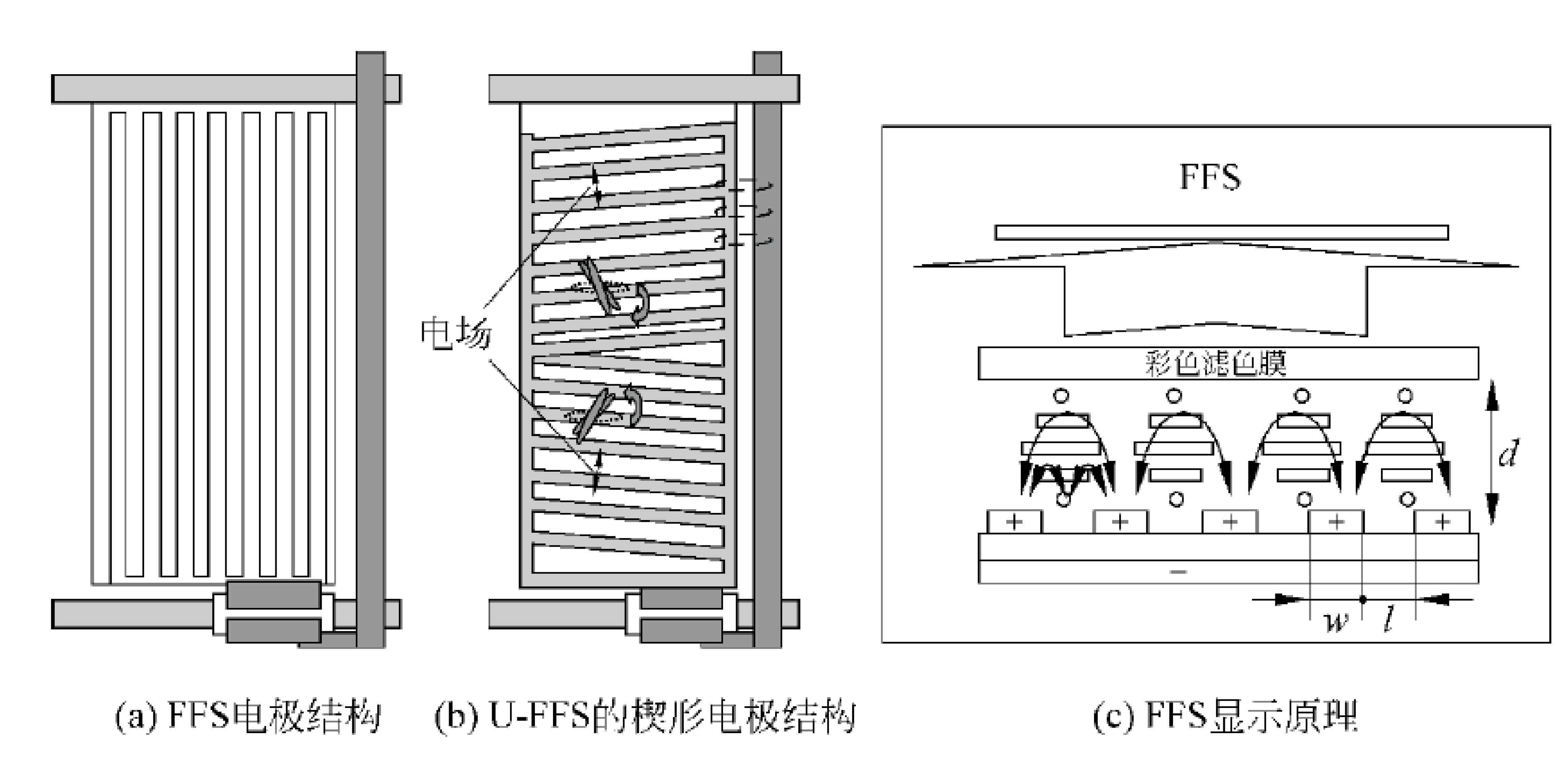


图 4.12　FFS 电极结构图

FFS 所用材料经历从最初的负性液晶(15 英寸 XGA 显示器，1 英寸＝25.4mm)到后来的正性液晶(18.1 英寸 SXGA 显示器，21.3 英寸 UXGA 显示器)。如表 4.17 所示，使用正性液晶可使旋转粘度(γ_1)降低，提高器件的响应速度；同时正性液晶介电各向异性高，可降低工作电压。但是使用正性液晶的问题是光效率比较低。正性液晶光效率取决于取向剂的摩擦方向、液晶盒厚度和光程差。所以为了达到利用正性液晶高的透过率，优化盒的参数是必要的。

表 4.18 列出三款 Chisso 公司生产的典型的用于液晶电视的 FFS 液晶材料的各项性能指标。

表 4.17　FFS 所用液晶材料的部分物理性质和光效率

	负 性 液 晶	正 性 液 晶
光效率	＞TN 的 95%	低
旋转粘度	＞100mPa·s	＜80mPa·s
介电各向异性	低(高工作电压)	高(低工作电压)

表 4.18　用于液晶电视的 FFS 液晶材料的各项性能指标

		ZBE-A	ZBE-B	ZBE-C	单位
性质	T_{NI}	75.9	75.6	75.8	℃
粘度(25℃)	η	8.4	8.8	9.0	mPa·s
旋转粘度(25℃)	γ_1	32.3	34.3	35.6	mPa·s
光学各向异性 (25℃,589nm)	Δn n_e n_o	0.106 1.594 1.488	0.106 1.595 1.489	0.106 1.595 1.489	
介电各向异性 (25℃,1kHz)	$\Delta\varepsilon$ $\varepsilon_{//}$ $\varepsilon_{\perp}$	1.4 3.9 2.5	2.4 5.0 2.6	3.3 6.0 2.7	
线电阻率(25℃)	ρ	$>1.0\times10^{14}$	$>1.0\times10^{14}$	$>1.0\times10^{14}$	Ω·cm
盒厚 扭曲角	d	5.2 80	5.2 80	5.2 80	μm (°)
阈值电压① (饱和电压)	V_{10}② V_{50} V_{90}	3.14 3.68 4.56	2.45 2.91 3.62	2.17 2.58 3.22	V V V

① TN 盒数据；②下角表示透过率百分数，如 V_{10} 表示透过率为 10%时的阈值电压。

FFS 宽视角技术已经发展到第三代。第一代 FFS 技术主要解决宽视角、高开口率、低功耗、高亮度等问题。第二代 FFS 技术(Ultra FFS[84])将像素改为楔形电极，采用双畴结构，重点改善了色偏。第三代 FFS 技术(Advanced FFS,AFFS)通过对液晶材料的改良和优化，在正性液晶上获得负性液晶 90%左右的光效率，从而解决了因为负性液晶粘度大导致响应时间慢的问题；同时 AFFS 对楔形电极进行修改，使之具备自动抑制光泄漏的能力，这样可以大幅缩小彩色滤光片固有的黑矩阵与像素电极间的重叠幅度，进一步提高了透光率。

AFFS 技术更好地解决了透光率、亮度、对比度指标难如人意的缺陷，而且它的响应时间也降低到较理想的水准，在视角的呈现上几乎达 180°，可以与 CRT 显示器的水平媲美；在各个方向观察均不发生色偏，具有高色彩还原性，透光率也远远高于 IPS；与 IPS 相比，由于 FFS 技术的 $l/w<1$(w 为电极宽度，l 为两电极之间的间距)，有效降低了驱动电压，受挤压情况下不发生水波纹现象。完全可以满足液晶电视的需求。

由于 AFFS 具有自补偿特性，在不同视角下不会发生色差变化；采用透明电极并且

减小黑矩阵有利提高开口率和清晰度。此外，AFFS 技术在响应时间方面还有待进一步提升。

4.4.5 TN 模式

通常的 TN 模式是最成熟的 LCD 模式[85]。第一个计算器应用这个模式是在 1980 年之前。在 TN 模式中，处于开关状态的液晶分子的重排是复杂的。没有外加电场时，分子躺在显示器的面上，形成手性螺旋结构[86]。当外加电场时（图 4.13）[85]，它们的取向变成垂直的（螺旋消失）。这就导致液晶材料光程（$d \cdot \Delta n \approx 0.5$）有效改变。TN-LCD 在常白模式下驱动（关态是白）。对于对比度，黑态的质量是决定性的。TN 模式的第一个问题是为了均匀取向，分子需要无限大的工作电压，而即使这样，完美的黑态也不可能达到，因为在取向层的分子的均匀排列只是取向层与液晶之间强锚泊的结果。另一个缺点是有限的视角，是由于关态与开态之间复杂的重排造成的，这可以用补偿膜改善到某种程度[87]。最终要求的液晶材料是中、低 Δn 值，高 $\Delta\varepsilon$ 和低 γ_1（见表 4.19）。

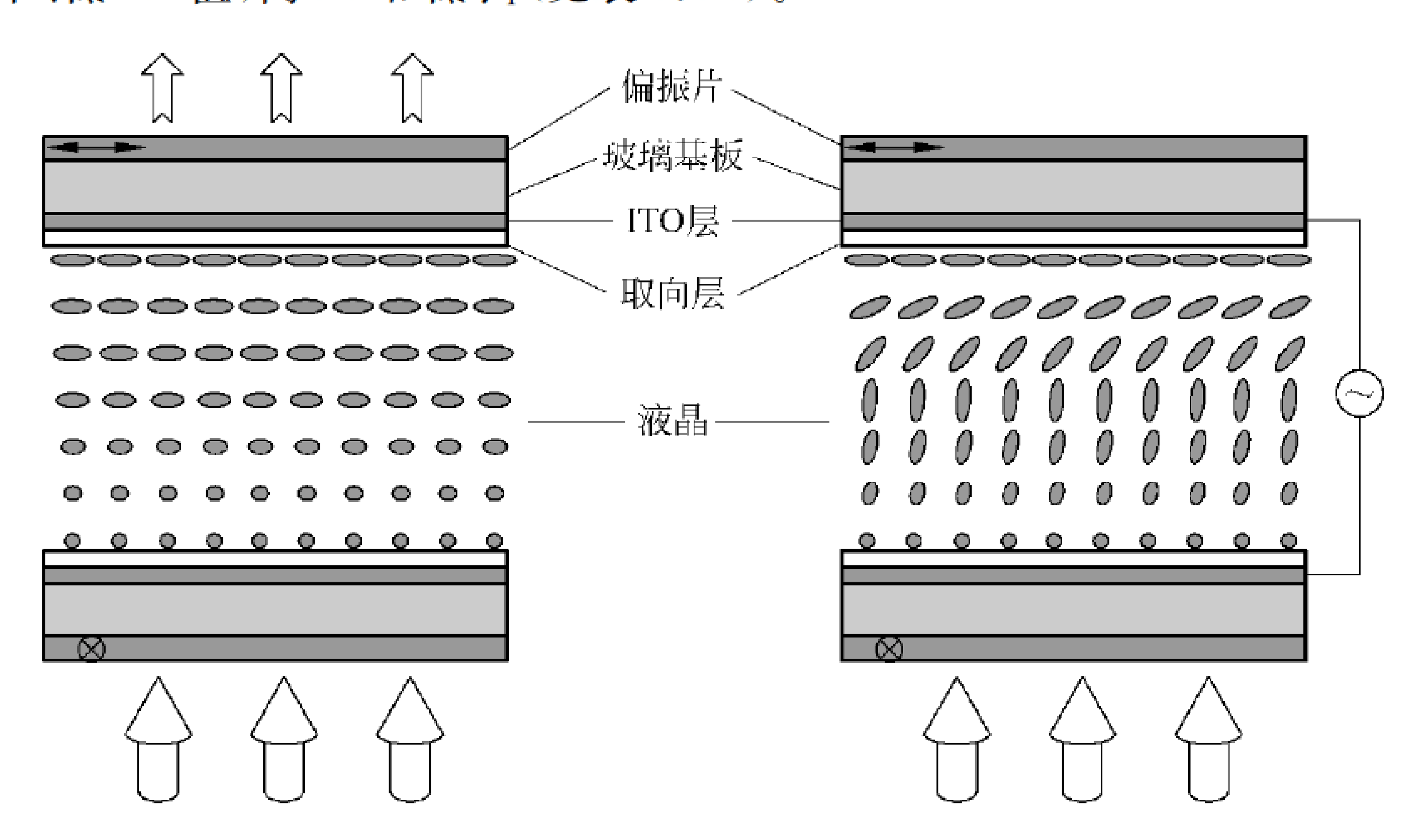


图 4.13 TN 模式原理图（左为关态，右为开态）

表 4.19 低、中 Δn 液晶的性质

序号	分子式	相变温度/℃	$\Delta\varepsilon$	Δn	γ_1	文献
97	C_3H_7–(环己基)–(环己基)–(苯环, F, F, F)	C 64.7 N 93.7 I	8.3	0.073	171	
98	C_3H_7–(环己基)–(环己基)–CF_2O–(苯环, F, F, F)	C 44 N 105.3 I	10.5	0.066	145	

续表

序号	分　子　式	相变温度/℃	Δε	Δn	γ_1	文献
99	C_3H_7, O, O, CF_2O, F, F, F	C 64 S_B(48) N 68.5 I	20.6	0.068	207	
100	C_5H_{11}, CF_3	C 35 Sx (33) I	5.3	0.051	99	
101	C_5H_{11}, O, F, F	C 34 N (31.0) I	5.6	0.065	65	
102	C_3H_7, C_3H_7	C 58 S_G 190 S_B 225 I	5.2	0.057	279	
103	OCF_3	C 66 N 199.1 I	5.9	0.101	191	88
104	C_3H_7	C 23 S_B 35 N 49.4 I	−0.7	0.052	18	89

1,2,3-三氟苯衍生物，例如 90、91 和 97，是所有低 Δn TFT 应用中的主要承担者。在环己烷环与苯环之间带有 CF_2O 桥键的化合物有助于降低 Δn，提高 Δε[84]。对应的化合物 98 几乎与酯类化合物 90 有相同的极性，但是有比较低的 γ_1 和更好的可靠性。而 1,2,3-三氟苯的二噁烷与 CF_2O 桥键的结合增加了 Δε，例如化合物 99 就比 91 的 Δε 有明显的增加。

由双环己烷化合物，例如 100（表 4.19）可以得到低于 0.06 的 Δn 值。但这种化合物明显的缺点是清亮点在−20.5℃。用二氟乙烯氧基取代 CF_3 端基得到 101，它有可比的 Δε，但是清亮点提高了 35℃，同时 γ_1 减少了 30%[76]。含三个环己烷的化合物，如 102，具有很高的清亮点，中等的 Δε 和可接受的 γ_1。但是很宽的近晶相限制了实际应用。对于 TN-TFT 混合物来说，即使是带 CF_2O 桥键的单一极性化合物的粘度也是太高了。非常低的 γ_1 中性化合物，例如 104，在减少混合物粘度方面是必需的。

用于无源的 TN-LCD 的氰化物被发现并不适用于有源矩阵寻址的 TN-LCD。氰基基团的极性可能溶解 LCD 基板某些层面，产生离子。这些可移动的离子降低了液晶的电阻，并且导致了电荷保持率的降低。因此，寻找由氟取代的液晶化合物，替代氰化物就显得格外重要了，因为氟原子的偶极矩比氰基要低得多，表 4.20 是一些用于有源矩阵寻址的 TN-LCD 的液晶化合物有代表性的例子（105～118）[90～102]。

很明显，较高介电各向异性可以通过在同一个碳原子上连接多个氟原子的端基达到，例如化合物 105～108，含有三氟甲氧基、三氟甲基和二氟甲氧基（见表 4.17[90～95]）。液晶清亮点和 Δε 值通常随取代基极性的增强而升高。由于磺酰基团的高极性，磺酰氟化物 108 表现

出非常高的 Δε 值。因此，相关的这些化合物常用于有源矩阵的 TN-LCD 的液晶混合物中。

表 4.20 化合物(105～118)的转变温度和介电各向异性 ℃

序号	分子结构	C		S_B		N		I	Δε	文献
105	C_5H_{11} OCF_3	•	43	•	128	•	147	•	+9	91
106	C_5H_{11} CF_3	•	123			•	124	•	+13	93
107	C_5H_{11} $OCHF_2$	•	67	•	120	•	162	•	+9	92
108	C_3H_7 SO_2F	•	156			[•	60]	•	+27.1	95
109	C_3H_7 F	•	90			•	158—	•	+7.3	90
110	C_3H_7 F F	•	46	•		•	124—	•	+9.3	91
111	F F	•	48		85	•	159	•	+3.2①	99
112	C_3H_7 F F F	•	42			(•	33)	•	+12.6	97
113	C_3H_7 F F F F	•	64					•	+15.2	98
114	C_3H_7 F F F F F	•	123					•	+20.5	98
115	C_3H_7 F OCH_2CF_2 F	•	84			•	105	•	+12.2	100
116	C_3H_7 F O F F F	•	52			•	104	•	+12.5	100

续表

序号	分子结构	C	S_B	N	I	Δε	文献
117	C_3H_7 N N F	• 124		• 156	•	+17.7	101
118	F F O O F F	99		• 157	•	+20.8①	102

说明：圆括号表示单向相转变温度，方括号表示虚拟相转变温度。
① 表示在 134℃时，S_A-N 相转变。

通过比较表 4.20 中的多氟化合物(109～114)的介电数据可以发现，如果碳-氟键的偶极矩是增加的，那么含两个或多个氟原子的化合物分子就可以随之表现出更高的介电各向异性。然而，化合物的粘度却不是和侧向氟原子数目的增加成比例增长的，因为分子的转动量并不会随着每个氟原子的存在而增加。但是清亮点却的确会随着侧向氟原子数目的增加而下降，例如化合物 113 和 114[98]分别含有 4 个和 5 个侧向和端基氟原子，却都不是介晶相。但是少量这样的多氟化合物仍然被用于液晶混合物，以便增强其介电各向异性的正值。相关的在端基的横向位置上连有卤原子的化合物，例如化合物 115 和 116[100]，也列在了表 4.20 中，它们相对于类似的芳香氰也能够表现出可观的 Δε 值。其他电负性杂原子的出现，例如氧和氮，在芳香环和脂肪环中也会提升化合物介电各向异性的强度，例如嘧啶(117)[101]和二氧杂环己烷(118)[102]。

表 4.20 中许多具有高介电各向异性的化合物均表现出很高的电阻稳定性，而溶解离子的能力则低于芳香氰。因此，含有这些成分的液晶混合物通常表现出高而稳定的电荷保持率、低阈值电压以及低粘度。由于具有这些优势的物理性质，表 4.20 中的许多这种氟化物大多应用于有源寻址的 TN-LCD 的混合物中。

我国长期以来不能生产 TFT-LCD 用液晶材料，所用材料全部靠从国外进口。近年来一些企业依靠自己的努力，生产出具有自主知识产权的 TFT-LCD 用液晶材料，并开始供应市场。表 4.21 是其中两种典型 TFT-LCD 混合物的性能指标。

表 4.21　两种典型 TFT-LCD 混合物的性能指标

商品型号	SLC08T114L01	SLC10T06L01
T_{SN}/℃	<−40	<−50
T_{NI}/℃	82	89
V_{10}/V(25℃)	1.40	1.55
Δn(589nm,20℃)	0.108	0.100
n_e(589nm,20℃)	1.598	1.580
$k_{11}/10^{-12}$N(25℃)	8.4	10.2
$k_{22}/10^{-12}$N(25℃)	5.0	8.1
$k_{33}/10^{-12}$N(25℃)	11.6	13.84
k_{33}/k_{11}(25℃)	1.38	1.36

续表

商 品 型 号	SLC08T114L01	SLC10T06L01
Δε(1000Hz,25℃)	10.8	9.5
$\varepsilon_{\perp}$(1000Hz,25℃)	4.1	3.6
$\Delta\varepsilon/\varepsilon_{\perp}$(1000Hz,25℃)	2.6	2.6
γ_1/(mPa·s)(25℃)	106	82.3
η/(mm^2·s^{-1})(20℃)	25	16
dV/dT(−30～20℃)	1.08	1.09
dV/dT(20～70℃)	0.85	0.86

数据来源：石家庄诚志永华公司提供。

4.5 电控双折射模式

电控双折射(ECB)模式也称为电控双折射效应[103]，是利用电场来改变向列相液晶的分子取向，使其双折射率发生变化，从而使光透过率或透过光色改变。ECB模式的元件根据液晶分子初始排列方式而分DAP型(垂直排列相变型)、平行取向型、HaN型三种。图4.14表示了DAP型ECB模式的工作原理。当电压断开时，液晶分子处于垂直排列状态，不呈现双折射效应。一旦施加电压而液晶分子发生倾斜，则入射的直线偏振光因液晶分子光各向异性的双折射效应而变为椭圆偏振光，改变光的透过量。ECB模式一般有很强的波长相依性和光轴角相依性，以通常的形态很难用于单色显示。近来则反过来利用其波长相依性，将其应用于以施加电压的大小来改变几种显示色的简单显示器中。

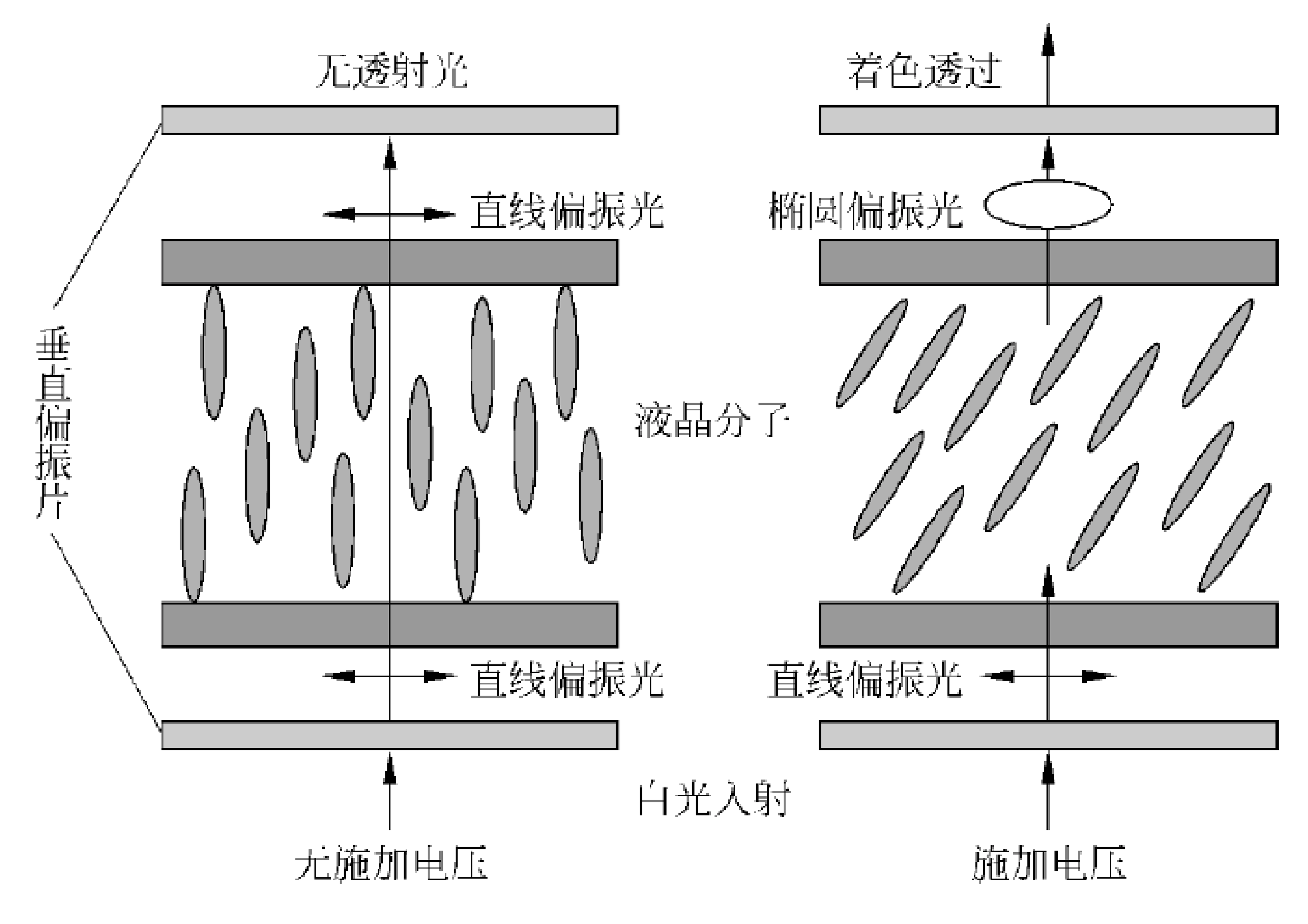


图4.14 DAP型ECB模式的工作原理

负介电各向异性的液晶材料

高信息量的ECB-LCD要求一个尖锐的阈值电压、低的操作电压和一个急剧上升的电-光对比曲线[104]。因此，一个高的负值的Δε和高的正值的k_{33}/k_{11}、Δn和δ都是需要的。然而，高的Δn值，可以允许盒厚更薄，而且因此有更短的响应时间，也导致在关态时残留干涉

色。对于薄的 ECB-LCD 而言，这是造成低对比度的主要原因。不幸的是，盒厚大产生长的响应时间。$\Delta\varepsilon/\varepsilon_{/\!/}$ 也必须低，也就是 $\varepsilon_{\perp}$ 和 $\varepsilon_{/\!/}$ 要高。然而，如果 $\Delta\varepsilon/\varepsilon_{/\!/}$ 太低，就要高的工作电压，而本来它相对标准的工作电压(低成本的 CMOS 驱动)就很高了。

第一个 ECB-LCD 采用负介电各向异性的席夫碱液晶，例如，*N*-(4-甲氧基苯次甲基)4′-丁基(7)，见表 4.1，或这类化合物同系物的混合物，它们通常显示向列相，在室温下有高的清亮点和熔点。然而，由于垂直分子轴上缺少强的偶极矩，席夫碱的介电各向异性低($0>\Delta\varepsilon>-1$)，结果，原型 ECB-LCD 的工作电压比较高(7～8V)。

随后的电控双折射类型的 LCD，例如 HN-ECB[105]，采用更大数值的负性介电各向异性的液晶混合物。这种负性液晶，例如表 4.22 中的化合物 119，在侧链位置上含有氰基(CN)[106]。氰基偶极矩垂直于分子长轴的矢量分量大于平行于分子长轴。氰基的空间效应导致清亮点下降、粘度升高，而诱导的负介电各向异性也只是适中($-2>\Delta\varepsilon>-4$)。这个数值对于实际的 ECB-LCD 是太低了，因为它将使工作电压升高。

表 4.22　向列相液晶的转变温度和介电各向异性　℃

序号	分子结构	C		S		N		I	Δε	文献
119	C_5H_{11}，O，CN，C，O，C_5H_{11}	•	59			•	113	•	−3.8	106
120	C_5H_{11}，O，CN，CN，O，OC_4H_9	•	138			•	148	•	−19.0	107
121	C_5H_{11}，O，CN，CN，O，C_5H_{11}	•	106			(•	102)	•	−11.5	108，109
122	C_5H_{11}，F，F，OC_2H_5	•	74	•	86	•	171	•	−4.1	110
123	C_5H_{11}，N，F，OC_2H_5	•	112	(•	105)	•	190	•	−5.3	111
124	C_5H_{11}，F，F，O，OC_2H_5	•	59	—		•	135	•	−5.1	112

说明：圆括号表示单向转变温度。

在邻近的侧链位置上有两个氰基的材料，即化合物 120[107]，呈现出介电各向异性大得多的负值，见表 4.22。这是因为平行于长轴的偶极矢量相互抵消掉造成垂直于分子长轴的偶极矩大(约为 7D)。双氰基取代物的粘度虽然很高，但是同单取代的相应衍生物相比较并没有成比例提高。清亮点还是比对应的单取代基材料要高些。这是由于第一个氰基基团的屏蔽作用的结果，因为单取代与双取代的化合物的分子转动量几乎相等。因此，由侧链取代空间效应造成的分子相分离程度非常类似。

在双环化合物中,大侧链取代基的空间效应导致非常低的清亮点和非常高的粘度。相应的三环材料也很粘稠。然而,在三环化合物的侧链位置上加进氰基,这种额外的环导致明显的介晶性质,这是由分子长宽比和极性的高度各向异性造成的。1970 年代末,日本 Chisso 公司大量采用高的负性液晶混合物。4-烷氧基-2,3-二氰基苯酚的酯衍生物,例如化合物 120,曾用于诱导负介电各向异性。不幸的是,这些混合物呈现出不可接受的光化学不稳定性,它严重限制了 ECB-LCD 的寿命。这些混合物的高粘度也造成长的响应时间。用亚甲基取代 4-烷氧基-2,3-二氰基苯酚的端基氧原子得到类似的 4-烷基-2,3-二氰基苯酸酯衍生物,例如化合物 121,产生强的负性介电各向异性的液晶材料,它对实际应用有足够的稳定性。然而,这些混合物还是非常粘稠,在 ECB-LCD 上的响应时间太长。

2,3-二氟苯衍生物,例如化合物 122[110],见表 4.22,是用于 ECB-LCD 的负介电各向异性和低粘度的最好结合。氟原子的小体积和相对较小的偶极矩导致相对比较低的粘度和中等强度的负介电各向异性。在 2,3-二氟苯醌的二醚衍生物中,电负性的氟原子拉动了由共轭的氧原子孤对电子提供的 π 电子密度分布。产生的大的偶极矩垂直于分子长轴。这样,就观测到了相对大的介电各向异性($-4>\Delta\varepsilon>-6$)。类似的效应可在氟取代的吡啶,如化合物 123 中,观测到,由于产生的偶极矩正交于分子长轴也呈现出强的负介电各向异性[111]。然而,这些合成上更复杂的化合物似乎呈现出与类似的 2,3-二氟苯衍生物相近的性质。采用带不同的中心桥键的合成化合物,即化合物 124,成功改进了 2,3-二氟苯衍生物的性质[112]。用于各种类型 LCD 的一系列 2,3-二氟苯醌的二醚衍生物已经投入生产(E. Merck 公司)。

4.6 宾主模式

宾主(GH)模式是显示色有变化的工作模式,是由 G. Heilmeier 等[113,114]与 DS 模式几乎同时提出来的。GH 模式的工作原理如图 4.15 所示。对向列相液晶主材料,掺杂一些二色性染料(这种染料因分子方向而改变吸收光谱,具有光吸收各向异性)构成一对宾主材料,对其施加电场,液晶分子发生取向变化。宾主(GH)模式就是利用改变分子取向的二色性染料光吸收来实现显示。

当以向列相液晶为主的时候,不加电压取向一般是平行取向,二色性染料的光吸收一般在光的电磁场振动面垂直于分子长轴时为最大,分子长轴方向平行于光路时为最小。因而 GH 型 LCD 的显示色一般在电路断开时为有色状态,导通时为无色状态,是双值。为提高对比度,将平行于分子长轴方向的偏振光作为入射光,因此在液晶面板的前面设置线性偏振片。但若用线性偏振片,则有大约一半的光分量被偏振片吸收,因而显示变暗。为了避免这种现象,可以利用自然光全偏振面。其方法有两种:一是双层结构的向列相 GH 方式;二是利用胆甾相液晶的相变模式。由于双层结构方式是重叠使用液晶取向的两块面板,存在成本高、像重影等问题。而相变方式则如图 4.16 所示,当电场断开时,胆甾相液晶分子及二色性染料分子与基板平行且取螺旋排列,因此,吸收垂直入射到基板的全部偏振光。虽说着色显示成为可能,但若和 TN-LCD 相比较,对比度、响应速度等基本显示性能都差。而为提高对比度,缩短螺距,则产生回滞现象。因此,几乎没有实用化。

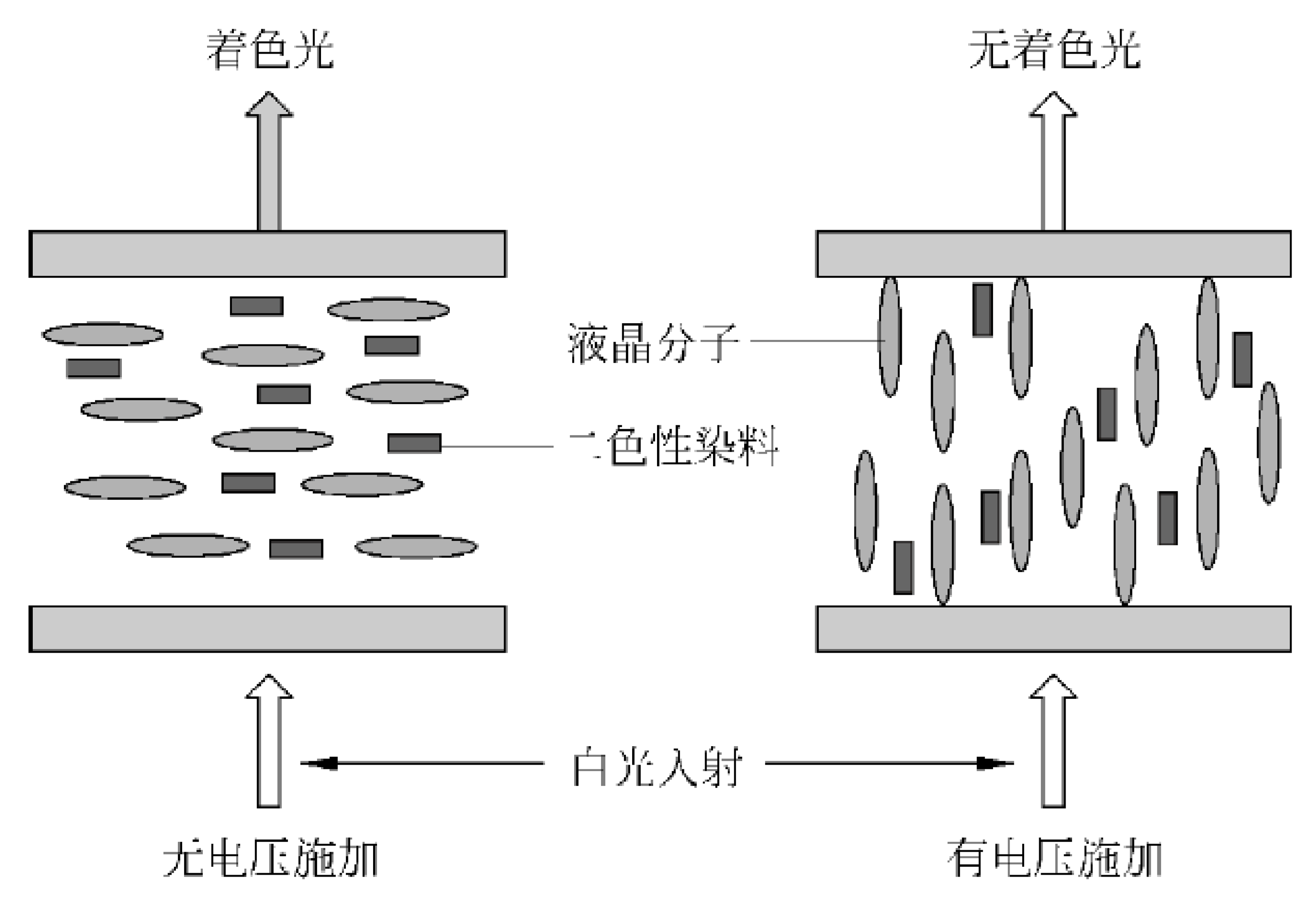


图 4.15　向列相液晶 GH 模式工作原理

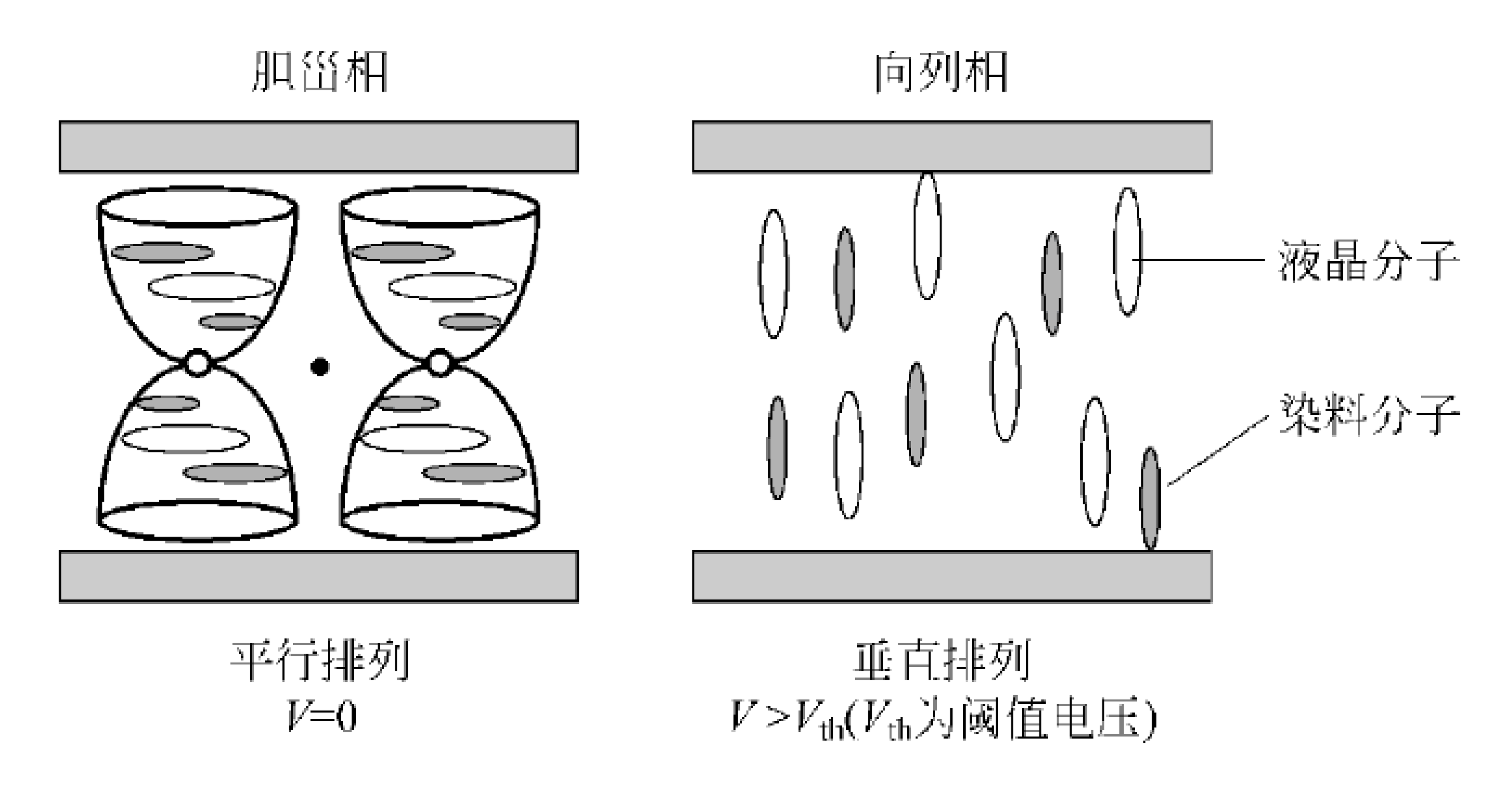


图 4.16　相变型 GH 模式液晶分子的取向

4.6.1　二色性染料——客体

正负二色性染料是 GH-LCD 的各种结构所必需的。它们应该具有化学、光化学和电化学三重稳定性，并且在主体向列相基体中呈现出高的序参数、高二色性和良好的溶解性。它有正性染料与负性染料之分。限于篇幅的限制，这里不对二色性染料作具体介绍，读者如有需要可参阅有关文献[115~118]。

4.6.2　向列液晶——主体

对 GH-LCD 的光电特性的分析显示，在所有类型的主客体手性向列相相变效果中，当

$$\frac{p \cdot \Delta n}{\lambda} \ll 1 \tag{4.9}$$

对比度最强。其中 p 是手性向列相主体的螺距。但是，由于 p 应该尽可能大，以减小展开螺旋结构所需的电压值，所以手性液晶主体的 Δn 应该尽可能低。为了减小发色团的光化学降解，液晶主体要求尽量降低的紫外线吸收。比起相似的含有芳香苯环的材料，含脂肪烷如环己烷的化合物的 Δn 值更低。没有偏振片和染料时，含有芳环中心的液晶分子吸收紫外光，发生光化学降解。但是，在含有有机染料分子的液晶混合物中，从激发态的液晶分子到基态的生色团的能量转移导致了光敏染料光解和主体液晶混合物分解的加速。相反，液

晶主体的降解却减缓了[119]。使用不含有芳香环的液晶主体可以减缓这种降解。此外，为了使开和关两种状态的对比达到最大化，手性向列混合物的有序参数应尽可能高。这必然包含了高液晶清亮点[120]。一如往常，粘度应该尽可能低以减少开关时间。负性 GH-LCD 应该有高的正介电各向异性，正性 GH-LCD 应该有高的负介电各向异性。

1. 正介电各向异性的向列相液晶主体

由 Heilmeier 和 Zanoni[113] 发表的最初的液晶主客体原型 GH-LCD 包含了甲基红。作为二色染料的甲基红溶解在向列相液晶主体的 4-丁氧基苯甲酸[121]中。随后研究的主体包括了 4-甲氧基肉桂酸[121]和 *N*-(4-乙氧基苯次甲基)-4-氰基苯胺(10)[16]，见表 4.2。这三种成分的熔点非常高。因此，原型 GH-LCD 必须在很高的温度下进行操作和评估。混合物的热分解逐渐导致低对比度，分解产物导致垂直定向，实验最终也就失败了。但是，这些最初的实验已经足以证明这种类型显示器的可行性。

White 和 Taylor 发现，用一种室温下的液晶混合物更加实用。它包含 MBBA(表 4.1)，相应的乙基同系物 *N*-(乙氧基苯次甲基)-4-丁基苯胺(EBBA)及化合物 10，如表 4.2 所示，而这些早期报道用于 TN-LCD 中。这些混合物要加上一种光学活性的席夫碱作为手性掺杂剂，以及某些二色染料[115]。在包含有氰基取代席夫碱和另外一种光学活性的席夫碱作为手性掺杂剂的相关混合物中，偶氮噻唑染料能产生最高的序参数(在 25℃时为0.71)。由于光学活性物质的螺旋缠绕效应，这种混合物在室温下显示出短螺距(3μm)的手性向列相。在有内镜的 12μm 的实验盒中，该混合物有一个相对高的阈值电压(约 6V)。蓝色或者蓝绿色关状态和白色开状态之间的对比率大约为 5∶1。由于去掉了偏振片和内镜，亮度很高。

正介电各向异性的液晶混合物包含了较低双折射的液晶，如 45，见表 4.7。由于没有可极化的 π 电子，含有六元环而不是芳环的向列相液晶(如 16 和 45)的双折射要比完全的芳烃化合物(如 13)低。二氧杂环己烷衍生物既有高的正介电各向异性，又有相对低的双折射值。这就促使染料在电场作用下能有高的序参数。

2. 负介电各向异性的向列相液晶主体

4-戊基苯基-4-戊二环[2.2.2]辛烷和 4-庚基苯基-4-戊二环[2.2.2]辛烷的二元混合物[49]，在室温下显示出很宽的向列相、高清亮点、低双折射(0.08)、中等粘度(46cP)和微弱的负介电各向异性($\Delta\varepsilon \approx -1.1$)[122]。对于蒽醌染料如蓝色蒽醌染料来说，这是一个令人惊异的好溶剂。在 Heilmeier 和 Zanoni 结构中，12μm 的液晶盒，有一个起偏器。由 1%(质量分数)的蒽醌染料和二元液晶混合物组成的宾主体系，垂直排列。在 20℃时，这个宾主体系显示出正对比(白色背景上蓝色数字)、低阈电压(4.5V)、短反应时间(在电压为 9V 时，开时间 t_{on} = 关时间 t_{off} = 0.5s)，以及可以接受的对比度(5∶1)。

参 考 文 献

[1] Heilmeler G H，Zanoni L A，Barton L. Proc IEEE，1968，56：1162
[2] Williams R. J Chem Phys，1963，39：384
[3] Casteoano J A，Goldrnacher J E，Barton L A，Kane J S. J Org Chem，1968，33：3501

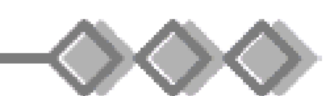
[4] Kelly S M. Plat Panel Displays，Advanced Organic Materials. RSC，2000
[5] Aviram A，Cox R J，Young W R. Angew Chem Int Ed Eng，1971，10：410
[6] Billard J，Jacques J，Leclerq M，Malthete J. Comptes Rendus Acad Sci C Paris，1971，273：291
[7] Aviram A，Hailer I，Young W R. Mo1 Cryst Liq Cryst，1971，13：357
[8] Steinstrisser R. Z Nalurforsch，1972，276：774
[9] Steinstrasser R，Pohl L. Z Naturforsch，1971，266：577
[10] Kelker H，Scheurle B. Angew Chem Int Ed Eng，1969，8：884
[11] Weyg C，Gabler R. Ber Dtsch Chem Ges，1938，71：2399
[12] van der Veen J，de Jeu W H，Grobben A H，Boven J. Mol Cryst Liq Cryst，1972，17：291
[13] Schadt M，Helfrich W. Appl Phys Lett，1971，18：127
[14] Maugin C. Bull Soc Fr Mineral Cristallogr Phys Z，1911，12：1011
[15] Gooch C H，Tarry H A. Electron Lett，1974，10：2
[16] Hedmeier G H，Zanoni L A，Goldmacher J E. In：Johnson J F，Porter R S，ed. Liquid Crystals and Ordered Fluids. New York：Plenum Press，1970
[17] Castellano J A. Ger Pat Appl，DE-OS 1 928 003. 1971
[18] Steinstrasser R. Z Naturforsch，1972，27b：774
[19] Boiler A，Cereglletti M，Schadtand M，Scherrer H. Mol Cryst Liq Cryst，1977，42：1225
[20] Eidenschink R，Erdmann D，Krause J，Pohl L. Angew Chem，1977，89：103
[21] Petrov V，Torgova S I，Karamysheva L A，Tanenaka S. Liq Cryst，1999，26：1141
[22] Sorkin H. Mol Cryst Liq Cryst，1980，56：279
[23] Eidenschink R，Erdmann D，Krause J，Pohl L. Angew Chem，1978，90：133
[24] Pohl L，Weber G，Eidenschink R，Baur G，Fehrenbach W. Appl Phys Lett，1931，38：497
[25] Deutscher H J，Laaser B，Dolling W，Schubert H. J Prakt Chem，1978，320：194
[26] Neubert M E，Carlino L T，Fishel D L，D'Sidocky R M. Mo1 Cryst Liq Cryst，1980，59：253
[27] Gray G W，Hogg C，Lacey D. Mol Cryst Liq Cryst，1981，67：1
[28] Osman M A，Revesz L. Mol Cryst Liq Cryst，1980，56：157
[29] Gray G W，Kelly S M. Mol Cryst Liq Cryst，1981，75：95
[30] Eidenschink R，Romer M，Allen F V. In：Griffin A C，Johnson J F，ed. Liquid Crystals and Ordered Fluids. New York：Plenum Press，1984. 737
[31] Osman M A. Mol Cryst Liq Cryst，1982，72：291
[32] Praefcke K，Schmidt D，Heppke G. Chemzeit，1980，104：269；Is J Chem，1979，18：195
[33] Eidenschink R. Mol Crpst Liq Cryst，1985，113：57
[34] Carr N，Gray G W. Mol Cryst Liq Cryst，1985，124：27
[35] Campbell N L.，Kelly S M，et al. Polar 2-alkoxyethoxy-substituted nematic liquid crystals. Liquid Crystals，2007，34(12)：1415～1424
[36] Kondo T，Matsui S，Koizumi Y，Shibata K，Haseba Y，Nakaqawa N，Miyazawa K. US Patent，5755994. 1998
[37] Schad H P，Kelly S M. J Phys(Paris)，1985，46：1395
[38] Gray G W. Mol Cryst Liq Cryst，1981，66：3
[39] Scheffer T J，Nehring J，Kaufmann M，Amstutz H，Heimgarmer D，Eglin P. '85 SID Digest，1985. L20
[40] 高鸿锦，董友梅，等. 液晶与平板显示技术. 北京：北京邮电大学出版社，2007. 165
[41] Gray G W，Harrison K J，Nash J A. Electron Lett，1973，9：130
[42] Petnilka M，Schadt M. Mol Cryst Liq Cryst，1985，131：109
[43] Buchecker R，Schadt M. Mol Cryst Liq Cryst，1987，149：359
[44] Ohnishi H，Takatsu H，Takeuchi K，Moia F，Schadt M. '92 SID Digest，1982. 17

[45] Poetsch E,Reiffearath V,Rieger B. 24th Arbeitstagung Flussigkristalle. Freiburg,Germany,1995
[46] Petrzilka M,Buckecker R,Lee-Schmiederer S,Schadt M,Germann A. Mol Cryst Liq Cryst,1987,148: 123
[47] Petrzilka M. US Parent,4676604. 1987
[48] Schadt M,Buckecker R,Villiger A. Liq Cryst,1990,79: 519
[49] Kelly S M,Germann A,Schadt M. Liq Cryst,1994,16: 491
[50] Kelly S M. Liq Cryst,1994,17: 211
[51] Eidenschink R,Gray G W,Toyne K J,Waechtler A E F. Mol Cryst Liq Crysr Lett,1988,5: 177
[52] Takatsu H,Takeuchi K,Sasaki M,Onishi H. Mol Cryst Liq Cryst,1991,206: 159
[53] Kawakami S,Kotani K,Shirokura S,Ohnishi H,Fujita Y,Ohtsuka T,Takatsu H,Moia F. Proc '92SID,Japan Display,1992. 487
[54] Seiberte H,Moia F,Schadt M,Takatsu H,Kotani K. 20th Freiburger Arbeitstagung Flussigkristalle. Freiburg,Germany,1992
[55] Blinov L M,Chigrinov V G. In: Electro-optic Effects in Liquid Crystal Materials. Springer,1994
[56] Schadt M. Ann Rev Mater Sci,1997,27: 305
[57] Plach H J,Weber G,Rieger B. Liquid crystal mixtures for active matrix displays using new terminally fluorinated compounds. SID Symposium Digest Tech Papers,1990,21: 91～94
[58] Ohmuro K,Kataoka S,Sasaki T,Koike Y. Development of super high-image-quality vertical-aligned mode LCD. SID Symposium Digest Tech Papers,1997,28: 845
[59] Kim K H,Park S B,Schim J U,Souk J H. New LCD modes for wide-viewing-angle applications. SID Symposium Digest Tech Papers,1998,28: 1085～1088
[60] a. 胡刚,徐寿颐. 液晶显示用负介电各向异性液晶材料. 化工新型材料. 1997,4: 18～25
b. 侯光明,徐寿颐,唐洪,张兴. 应用化学,2004,21(8): 826～828
[61] a. Difluorobenzene Derivatives. EP 0364538. 1988
b. Reiffenrath V,Krause J,Plach H J,Weber G. New liquid-crystalline compounds with negative dielectric anisotropy. Liquid Crystals,1989,5: 159～170
c. Klasen M,Bremer M,Tarumi K. New LC materials for active matrix displays with negative dielectric anisotropy and low rotational viscosity. Jpn J Appl Phys,2000,39: L1180～L1182
[62] Kirsch P,Bremer M. Nematic liquid crystals for active matrix displays: molecular design and synthesis. Angew Chem Int Ed,2000,39: 4216～4235
[63] Bremer M,Lietzau L. 1,1,6,7-Tetrafluoroindanes: improved liquid crystals for LCD-TV application. New J Chem,2005,29: 72～74
[64] Fluorinated oligophenyls and their use in liquid crystals materials. EP 87/00515,WO 89/02425. 1987
[65] Liquid crystalline medium and electro-optical display element. EPA 1352943. 2002
[66] 郑春阳,高鸿锦,裘琛. 线性紫外偏振光致取向膜. 现代显示,1997,4: 27～32
[67] a. Schadt M,Schmitt K,et al. Surface-induced parallel alignment of liquid crystals by linearly polymerized photopolymers. Jpn J Appl Phys,1992,31(7): 2155～2164
b. Schadt M,Seiberle H,Schuster A,et al. Photo-induced alignment and patterning of hybrid liquid crystalline polymer films on single substrates. Jpn J Appl Phys,1995,34(6B): L767
c. Schadt M,Seiberle H,Schuster A,et al. Photo-generation of linearly polymerized liquid crystal aligning layers comprising novel,integrated optically patterned regarders and color filters. Jpn J Appl Phys,1995,34(6A): 3240～3249
[68] Reznikov Y,Petschek R G,Rosenblatt C. Magnetic field-mediated alignment of nematic liquid crystal at a polymer surface exposed to ultraviolet light. Appl Phys lett,1996,68(16): 2201～2203
[69] Schadt M,Seiberle H,Schuster A. Optical patterning of multidomain liquid-crystal displays with wide

viewing angles. Nature，1996，381：212～215
[70] 孙宏，郑春阳，唐供，高鸿锦. 用线性偏振光聚合法制备 LCD 取向膜的研究. 现代显示，1997，2：18
[71] Kim H J，Park J K. Preparation，characterization and photo-induced liquid crystal alignment of polyimide and poly(vinyl cinnamate) blend alignment layer. Jpn J Appl Phys，1999，38：201～208
[72] a. 刘嘉，梁晓，徐寿颐，高鸿锦. 新型介晶光致液晶取向剂的合成与性质研究. 清华大学学报，2001，41(12)：19～24
b. 刘嘉，王奎，徐寿颐，高鸿锦. 对氟肉桂酸丙烯醇酯接枝聚硅氧烷的光致取向研究. 功能材料，2001，32(5)：534～536
c. Liu J，Liang X，Xu S Y，Gao H J. Allyl p-Fluor Cinnamate Grafted Polysiloxane Photoalingment Films Polymerized Under Linear Polarized UV Light. Thin Solid Films，2001，384(2)：212～214
[73] 廖光勋，高鸿锦. 光敏性聚酰亚胺的合成及其在液晶光致取向中的应用. 化学通报，2001，5(64)：288～292
[74] a. 闫石. 液晶光控取向膜材料的研究. 中科院长春光学精密机械与物理研究所博士学位论文. 2001-06
b. 于涛. 肉桂酸单体光控聚合液晶取向膜的研究. 中科院长春光学精密机械与物理研究所博士学位论文. 2004-01
[75] Limura Y，Kobayashi S. '97SID Digest，311
[76] a. Oh-e M，Ohta M，Aratani S，Kondo K. Principles and characteristics of electro-optical behaviour with in-plane switching mode. Proc Asia Display，1995. 577
b. Oh-e M，Kondo K. The in-plane switching of homogeneously aligned nematic liquid crystals. Liquid Crystals，1997，22：379～390
[77] Tarumi K，Heckmeier M，Klasen-Memmer M. Advanced LC materials for TFT monitors and TV applications. J Soc Info Display，2002，10：127～132
[78] Difluoromethylene compounds. DE-A 4006921. 1989
[79] Difluoroxymethane derivative and liquid crystal composition. EP 0786445. 1994
[80] Kirsch P，Bremer M，Taugerbeck A，Wallmichrath T. Difluoro-oxymethylene-bridged liquid crystals：a novel synthesis based on the oxidative alkoxydifluorodesulfuration of dithianylium salts. Angew Chem Int Ed，2001，40：1480～1484
[81] Fringe Field Switching Mode LCD. US Patent 6678027 B2. 2004-06-13
[82] Fringe Field Switching Mode LCD. US Patent 6466290 B2. 2002-10-15
[83] Lee S H，Lee S L，Kim H Y. Electro-optic characteristics and switching principle of a nematic liquid crystal cell controlled by fringe-field swith-ing. Appl Phys Lett，1998，73：2881
[84] Lee S H，Kim H Y，Lee S M，et al. Ultra-FFS TFT-LCD with super image quality，fast response time，and strong pressure-resistant characteristics. Journal of the Society for Information Display，2002，10(2)
[85] Schadt M，Helfrich W. Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal. Appl Phys Lett，1971，18：127
[86] Pauluth D，Wachtler A E F. Chirality in Industry II. Collins A N，Sheldrake G N，Crosby I，ed. Chichester：Wiley，1997. 263～286
[87] Lueder E. Liquid Crystal Displays. Lowe A C，ed. Chichester：Wiley，2001
[88] Poetsch E，Reiffenrath V，Rieger B. 12-Di-(4-alkenylcyclohexyl)-ethenes，a new LC material for application in STN displays. Abstracts of the 24th Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle，1995
[89] Schadt M. Linear and non-linear liquid crystal materials and electro-optical effects，present and future applications. Liq Cryst，1993，14(1)：73～104
[90] Eidenschink R，Romer M. Proc 13th Freiburger Arbeitstagung Flussigkristallet，Freiburg，

Germany,1983
[91] Finker Izeller U, Kurmeier A, Poetsch E. Proc 18th Freiburger Arbeitstagung Fldssigkristalie, Freiburg,Germany,1989
[92] Bartmann E,Dorsch D,Finkenzeller U,Kurmeier U,Poetsch E. Proc 19th Freiburger Arbeitstagung Fldssigkristalle,Freiburg,Germany,1990
[93] Rieger B,Poetsch E,Reifenrath V. Proc 19th Freiburger Arbeitstagung Fliiastgkristalle,Freiburg, Germany,1990
[94] Pavluchenko A I,Smirnova N I,Petrov V F,Fialkov Y A,Shelyazhenko S V,Yagupolsky L M. Mol Cryst Liq Cryst,1991,209: 225
[95] Bartmann E,Dorsch D,Finkenzeller U. Mol Cryst Liq Cryst,1991,204: 77
[96] Goto Y,Ogawa T,Sawada S,Sugimori S. Mol Cryst Liq Cryst,1991,209: 1
[97] Onji Y,Ushioda M,Matsui S,Kondo T,Goto Y. Eur Pat Appl 0647696A1. 1993
[98] Tarumi K,Bremer M,Geelhaar T. Ann Rev Sci,1997,27: 423
[99] Takatsu H,Takeuchi K,Sasaki M,Onishi H. Mol Cryst Liq Cryst,1991,2061: 59
[100] Bartmann E,Krause J,Tarumi K. Proc 23rd Freiburger Arbeitstagung Fluosigkristalle,Freiburg, Germany,1994
[101] Bremer M. Adv Mater,1995,7: 867
[102] Buchecker R,Marck G,Schadt M. Mol Cryst Liq Cryst,1995,260: 93
[103] Schiekel M F,Fahrenschon K. Appl Phys Lett,1971,15: 391
[104] Gharadjedaghi F. Disp Technol,1986,1: 95
[105] Schad H P. '82 SID Digest,1982,244
[106] Steinstraaer R,Del Pino F. Ger Pal,DE-24 500 088. 1974
[107] lnukai T,lnone H,Furukawa K,Saito S,Sugimori S,Yokohama K. DE,2937700. 1979
[108] Kelly S M,Huynh B T. Helv Chim Acta,1983,66: 1850
[109] Schad Hp,Kelly S M. Mol Cryst Liq Cryst,1986,75: 133
[110] Reifienrath V,Kfause J,Plach H J,Weber G. Liq Cryst,1989,5: 159
[111] Reifienrath V,Bremer M. Angew Chem Int Ed Eng,1994,33: 87
[112] Kelly S M. Liq Cryst,1991,10: 261
[113] Heilmeier G H,Zanoni L A. Appl Phys Lett,1968,13: 91
[114] Heilmeier G H,Caslellano J A,Zanoni L A. Mol Cryst Liq Cryst,1969,8: 293
[115] Whire D L,Taylor G N. J Appl Phys,1974,45: 4718
[116] Gray G W. Dyes Pigments,1982,3: 203
[117] Saunders F C,Thompson D J,Harrison K J,Raynes E P. RSRE News Lett Res Rev,1982,44: 1
[118] Demus D,Zaschke H. Mol Cryst Liq Cryst,1981,63: 129
[119] Jonesa F,Reeve T J. Mol Cryst Liq Cryst,1980,60: 99
[120] Maier W,Saupe A. Z Naturforsch,1958,13a: 564; 1959,14a: 882; 1960,15a: 287
[121] Gray G W,Jones B. J Chem Soc London,1959: 1467
[122] Saundem F C,Harrison K J,Raynes E P,Thompson D J. '82SID 1982,121

第5章



溶致液晶

现在人们熟悉的液晶是热致液晶，因为这类液晶很成功地被用在各种显示器上，而且家喻户晓。但实际上，最常见的液晶属于另一类称为溶致液晶。早在1850年，有人发现将髓磷脂与水混合后，用光学偏光显微镜可以看到双折射的纹理。由此可见，溶致液晶实际上比热致液晶更早被发现，只是当初不叫溶致液晶，其重要性也长期被忽略罢了。

表面活性剂分子在很稀的水溶液中常以单体和吸附在界面上的形式存在；当溶液浓度达到其临界胶束浓度以上时，表面活性剂分子通过范德华力和静电引力互相缔合，使体系具有最小的自由能；随浓度的继续增大，胶束将进一步缔合形成液晶。

溶致液晶是由于溶液的浓度改变而形成的液晶态，它是一种特殊的溶液。一般来说，溶致液晶由双亲分子和溶剂(极性)组成，把双亲分子看成溶质，极性溶剂或水看成溶剂，当改变溶液浓度达到临界浓度值时，溶液出现液晶相。形成溶致液晶的必要条件是组分中必须同时存在有极性溶剂和双亲化合物。常见的双亲化合物有两种：一种是脂肪酸盐、油酸盐、烷基磺酸盐、铵基化合物等，其亲水部分如羧基、磺酸基等与一个长长的疏水基团相连，形成一极性“头”与两个疏水“尾”；另一种是具有生命意义的类脂，如磷脂化合物等，分子有一个极性“头”和两个疏水“尾”，分子中的疏水基团通常并排排列。溶致液晶是双亲分子与极性溶剂分子有序组合体的一种主要形式。

5.1　表面活性剂与胶束

5.1.1　表面活性剂

所有能产生溶致液晶的分子都是双亲分子。双亲分子在其分子内含有极性和非极性两部分。表面活性剂是双亲分子，它由一个极性“头”的端基和非极性“尾”的长链组成。脂肪酸钠制成的肥皂是由羧酸盐作为极性“头”，和一个简单的长链烷烃作为非极性“尾”。烷基硫酸盐和芳香族磺酸盐等合成洗涤剂本质上与肥皂的分子结构是一样的(见图5.1)。

图5.1中各分子因以阴离子作为极性“头”的端基，故称做阴离子表面活性剂。也有阳离子表面活性剂，也能呈现溶致液晶相。图5.2中的阳离子表面活性剂A是含长烷烃的胺转化成的氯化铵盐。因此可知，由铵阳离子组成极性“头”的端基，长烷基链具有疏水性，二者构成双亲分子的结构。

化合物B和C为结构复杂的阳离子表面活性剂。化合物C有两个疏水性烷基链，而且它的类似物可用作纺织品的抗静电柔软剂。

非离子型表面活性剂是一种在水中不离解成离子状态的双亲结构的化合物。脂肪醇聚

图 5.1　阴离子表面活性剂

图 5.2　阳离子表面活性剂

氧乙烯醚 $RO(C_2H_2O)_nH$ 就属于这类表面活性剂(见图 5.3 中的 A)。它的稳定性较高,因在其结构中,醇的烃基与聚氧乙烯之间是较稳定的醚键。图 5.3 中的 B 则是表面活性剂分子中极性端基大小与非极性烷基链达到平衡的一个例子。

非离子型表面活性剂亲水基的亲水性相当弱。因此,如果分子链中仅有一个亲水基,要使长链亲油基溶于水是不可能的。只有当分子链中有多个亲水基时,才能使长链亲油基溶于水。图 5.3 中的 C 就是典型的双链非离子型表面活性剂,极性端基具有多个羟基。非离子型表面活性剂的优点是可以同时改变亲水基和亲油基的长度来获得最佳的使用效果。它可用于低温洗涤剂和乳化剂。

5.1.2　胶束(胶团)

双亲分子可以不溶于或溶解于溶液,形成胶束(胶团)。胶束是一种分子团,在团中非极性链聚集在一起,并且被极性头包围,这样能有效地把水排出团外。图 5.4 用圆圈代表极性"头"的端基,附着的链则为非极性部分,双亲分子的非极性部分常常不止一个。胶束多发生在浓度相当低时,其行为与各相同性的液体一样。若表面活性剂的浓度大于临界胶束浓度,则表面活性剂在水中相当稳定。

在水中的非极性链从聚集在中央的"头"的端基向外呈放射状排列的结构叫做反向胶束。这种情况通常发生在油水混合物中,一般水占少数,而且填充在被极性"头"的端基包围

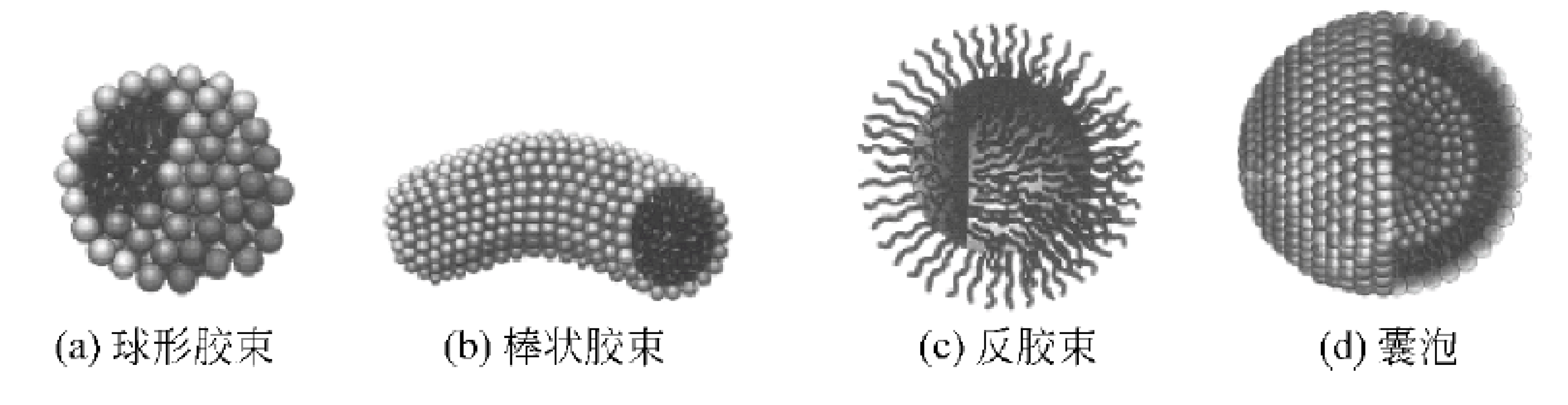
A

B

C

图 5.3 非离子型表面活性剂

的空隙中。双亲分子把水从油中分离出来，所呈现的相通常是稳定的。图 5.4 表示胶束及反向胶束的结构。就胶束而言，水包围胶束；若是反向胶束，水会留在胶束中。



(a) 球形胶束　(b) 棒状胶束　(c) 反胶束　(d) 囊泡

图 5.4 胶束

5.1.3 临界胶束浓度

在讨论胶束形成和由它产生的溶致液晶相变时，有必要引入临界胶束浓度的概念。

显然，胶束的形成是在某一特定的浓度时发生的。当双亲分子的缔合作用开始后，未缔合的与缔合的分子之间存在着平衡：

$$\mathrm{M}n \rightleftharpoons n\mathrm{M} \tag{5.1}$$

其中，M 代表未缔合的分子(离子)，n 是一个缔合分子中分子或离子的数目。用 C 代表双亲分子的总浓度，C_i 代表未缔合分子的浓度，C_n 代表胶束的浓度，平衡常数 K 为

$$K = (C_i)^n / C_n \tag{5.2}$$

以胶束形式存在的分子浓度为

$$C_n = (C_i)^n / K \tag{5.3}$$

Grindley 和 Bury[1] 指出，如果 C_i 远小于 $K^{1/n}$，即当 n 很大时，上式的右边将很小，意味着以胶束形式存在的双亲分子少到可以忽略不计。只有当未缔合的分子浓度 C_i 和 $K^{1/n}$ 差

不多时，胶束的浓度才不能忽略。C_i 比 $K^{1/n}$ 大时，C_n 将很快地随浓度增加。因此，n 必定是一个很大的数目。Davies 和 Bury[2] 把胶束浓度增大到可观察到的溶液浓度称为临界胶束浓度，用 CMC 代表。与 CMC 对应的温度称为 Krafft 点 T_K。

在某种情况下，会形成比胶束大的结构，也就产生溶致液晶相。当然，加入多量水，溶致液晶最后会溶解成为胶束溶液。溶解于水的表面活性剂具有 Krafft 点 T_K，低于这个温度胶束不溶，高于 Krafft 点可产生溶致液晶相。因为双亲分子需要彼此之间做相对移动，所以温度对产生溶致液晶相很重要。低温会使分子变坚硬并形成结晶结构。

5.2　溶致液晶的结构

双亲分子与水形成液晶，与双亲分子的两个性质有关。

（1）双亲分子-水界面上相邻极性基之间的斥力大小。在这里最重要的因素是亲水基的水化作用强度、亲水基和烷基链的空间排列条件，以及相邻双亲分子所带电荷的符号。

（2）烷基链和水的接触程度以及链的构象无序程度。这些受烷基链的数目、长度和不饱和度的影响。其中烷基链长度的影响较为突出，当碳链碳原子数＜6 时，不会出现液晶相；当碳链碳原子数＜12 时，只有层状相、立方相；增加到 20 时，会出现层状相、立方相、六方相三种液晶相态[3,4]。

溶致液晶的织构有以下三种。

5.2.1　层状相

由于分子的双亲特性，它们自行堆积成双层单元，这双层中各层的分子方向相反，非极性部分朝内彼此纠缠。极性“头”端基相对，中间有一层水隔开。层状相的结构如图 5.5 所示。如果水的质量分数介于 10％～50％，那么水层的厚度在 1～10nm；双层的厚度大约要比非极性链长的 2 倍长度少 10％～30％。通常，只有在双亲分子-水体系中双亲分子含量高于 50％时，才呈现层状溶致液晶相，双亲分子含量低于 50％时，层状相会变成六方相或各相同性的胶束溶液。但在某些情况下，层状相会出现在非常稀的溶液中。

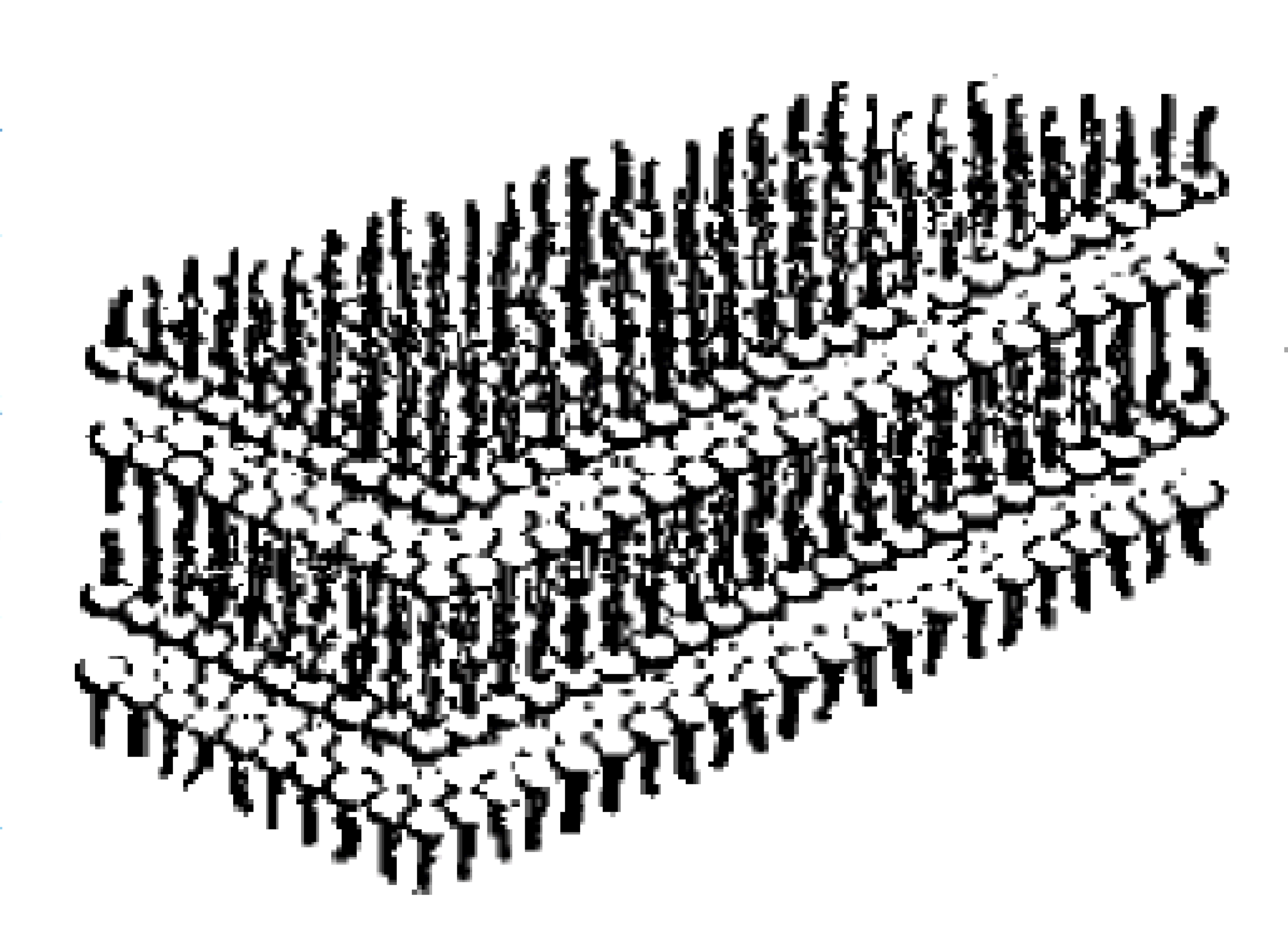


图 5.5　层状相结构

层状相虽然含较少的水，但其粘度还是比六方相的低。这是因为在剪切流动中，平行层彼此容易滑动。

5.2.2　六方相

由同一种双亲分子形成的溶致液晶在较高浓度下呈现层状相，较低浓度（双亲分子含量为 20％）下呈现比层状相稳定的六方相。X 射线衍射分析表明，双亲分子聚集成一定长度

的圆柱形胶团,这些圆柱体再依次平行排列起来形成一个六方堆积。双亲分子的疏水烃链位于圆柱内部,极性"头"端基位于圆柱的外表面。胶束圆柱体的直径大约要比非极性链长的2倍长度少10%～30%。各圆柱体间的距离随水及表面活性剂的相对量而定,其变化很大,介于1～5nm。六方相的结构如图5.6所示。

六方相一般含30%～60%水分(以质量计),虽然含水分多,但其粘度很高。正因其粘度高,很少用于实际工业中。

反六方相是六方相的另一种类型。如图5.7所示,除胶束圆柱体的非极性部分向外呈放射状排列外,反六方相的结构基本与六方相相同。

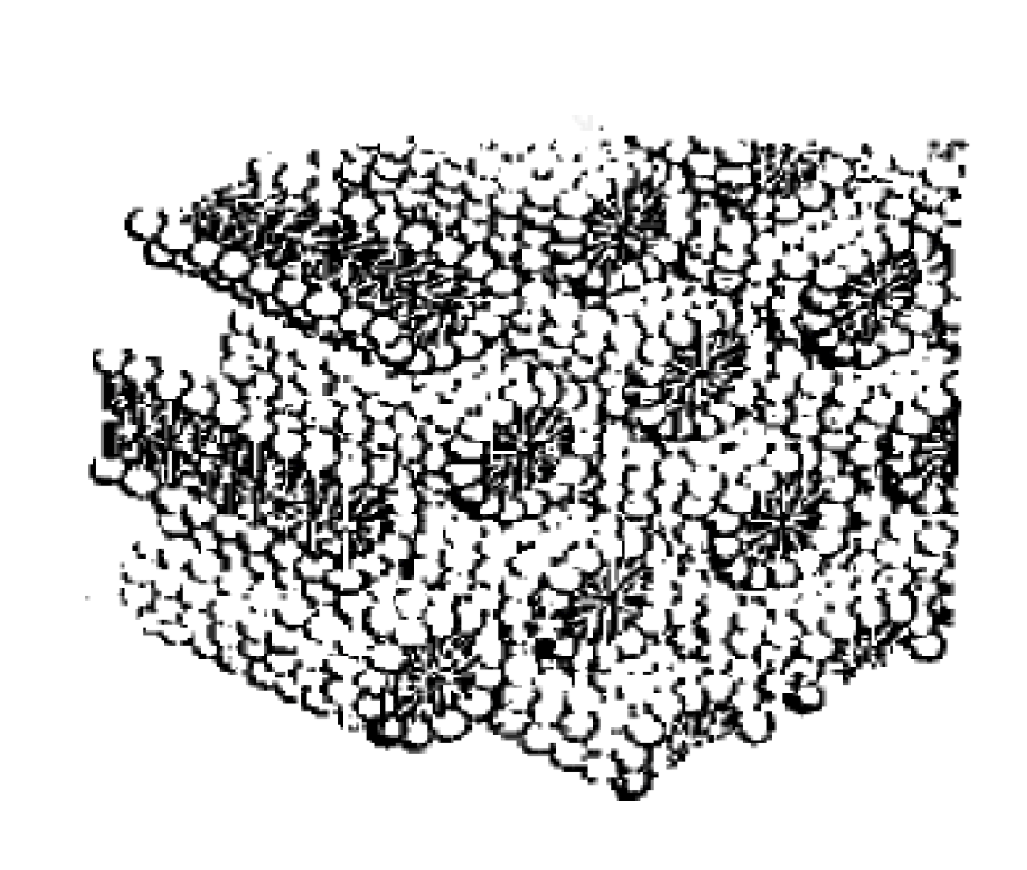


图5.6　六方相结构

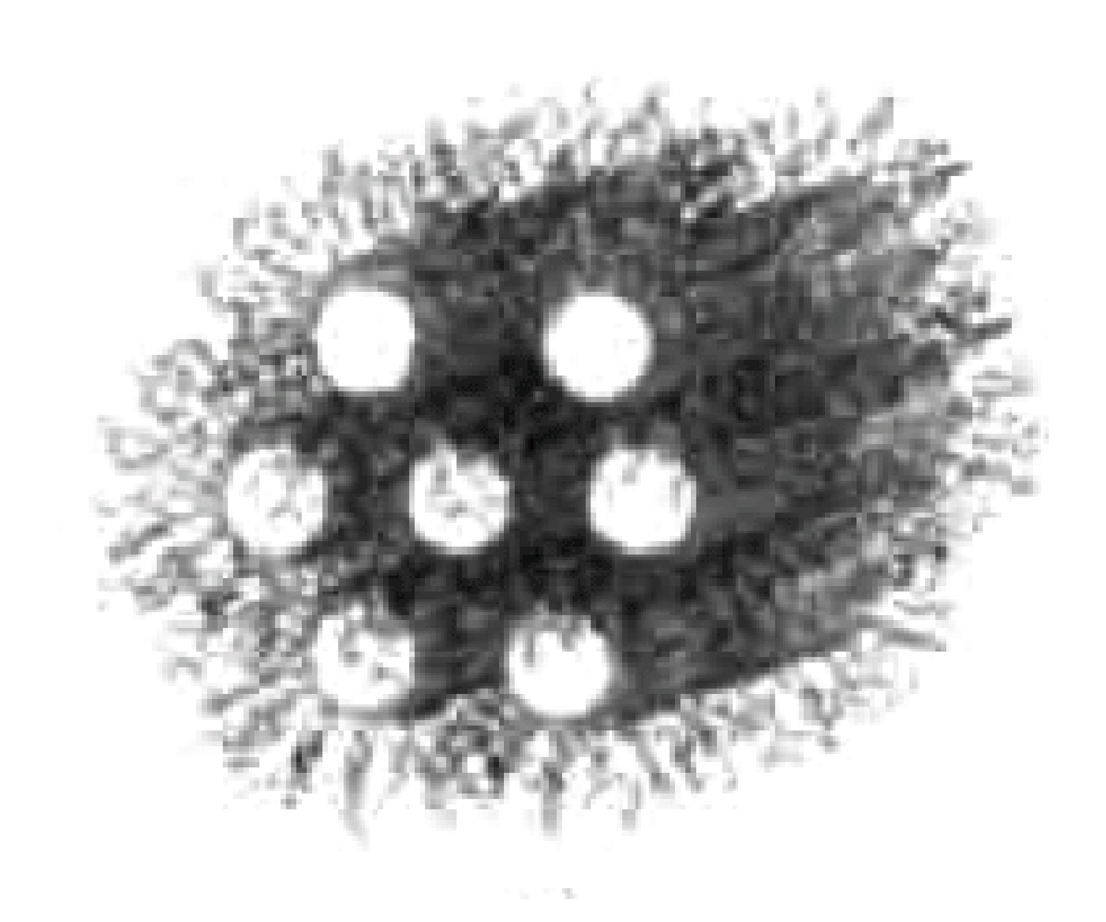


图5.7　反六方相结构

包含水的圆柱体反向胶束直径一般为1～2nm,其余的空间则为互相重叠的非极性链所占据,因此使得圆柱体彼此间的距离比在六方相中更接近。反六方相在相图中所占据的区域很小,比起六方相罕见得多。

5.2.3　立方相

立方相不如层状相和六方相普遍。但是立方相可以在相图的不同区域出现。因此,可能有不同的立方相,其真正结构与其在相图的位置有关。

就结构而言,立方相不像层状相或六方相那样容易被鉴定。虽然如此,还是有两类立方相被确认:正立方相(水为连续相)和反立方相(非极性链为连续相)。最有名的立方相是由分子团以立方体方式排列组成的。这种分子团与胶束或反胶束类似。图5.8表示立方相的结构。其分子团可以是球形,也可以是圆柱或椭球形。第二类立方相是介于六方相和层状相之间。立方相同样可分为正相和反相两种,但不管哪一种都不是由小分子团组成的,而是由大的连续网状物组成,这种网状物呈现水连续或非极性链连续的特性。

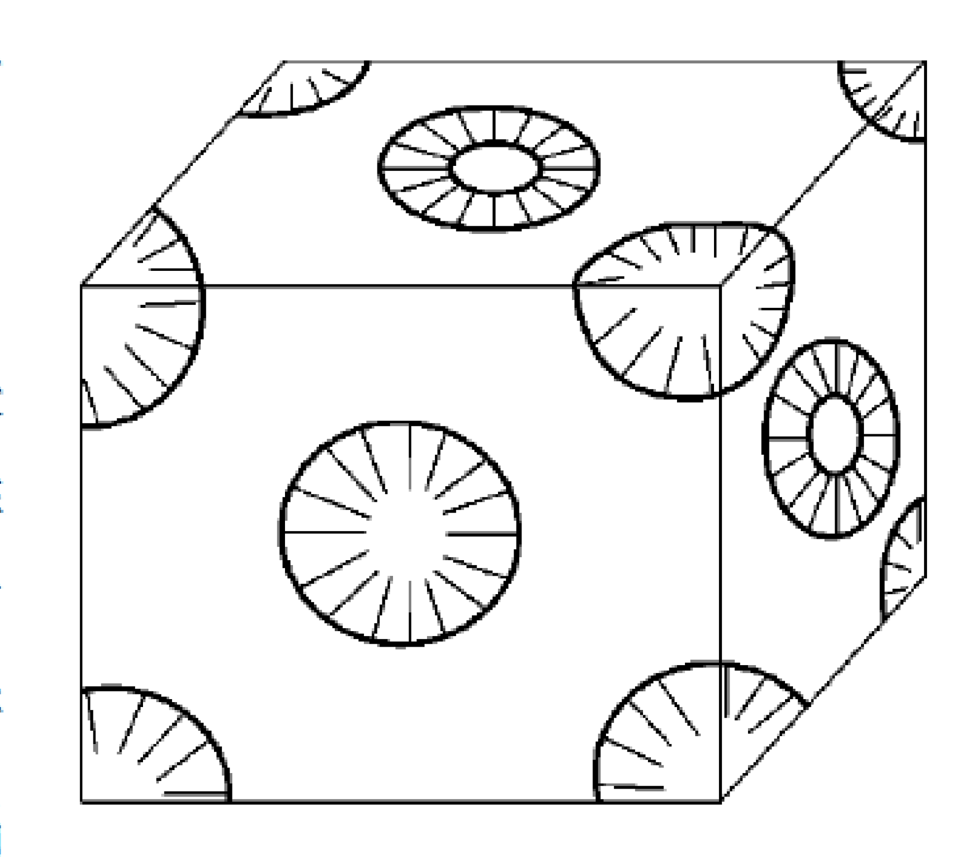


图5.8　溶致液晶立方相的结构

立方相十分粘稠,甚至比六方相更稠。其结构由于缺乏有助滑动的剪切面,所以粘度高。在立方相中分子团排列呈现光学各向同性。用偏光显微镜检测时,立方相没有层状相和六方相所产生的双折射纹理而完全黑暗无光。所以,立方相又称粘性等向相。正是由于它的等向性,使用偏光显微镜很难看到立方相。

5.3 溶致液晶的相图

相图是表示双亲化合物在水中行为的最好办法。以双亲化合物浓度为横坐标，温度为纵坐标即可做出相图。这种相图也常用来表示两种热致液晶混合物的相行为。

图 5.9 是肥皂-水的相图。图上清楚显示胶束临界浓度，低于这个浓度，胶束不会形成；图上还给出 Krafft 温度线。在 Krafft 温度线以下的区域，晶体不溶于水；在 Krafft 温度线以上的区域，才能产生溶致液晶相。在较低浓度时，可产生六方相，当温度升高到某个温度时，它变成胶束溶液。在较高浓度时，会形成层状相，这种相存在的温度比六方相要高，但在更高的温度下还是变成胶束溶液。在非常高的双亲化合物浓度时，可产生反向溶致液晶相，将它冷却又变成结晶相。

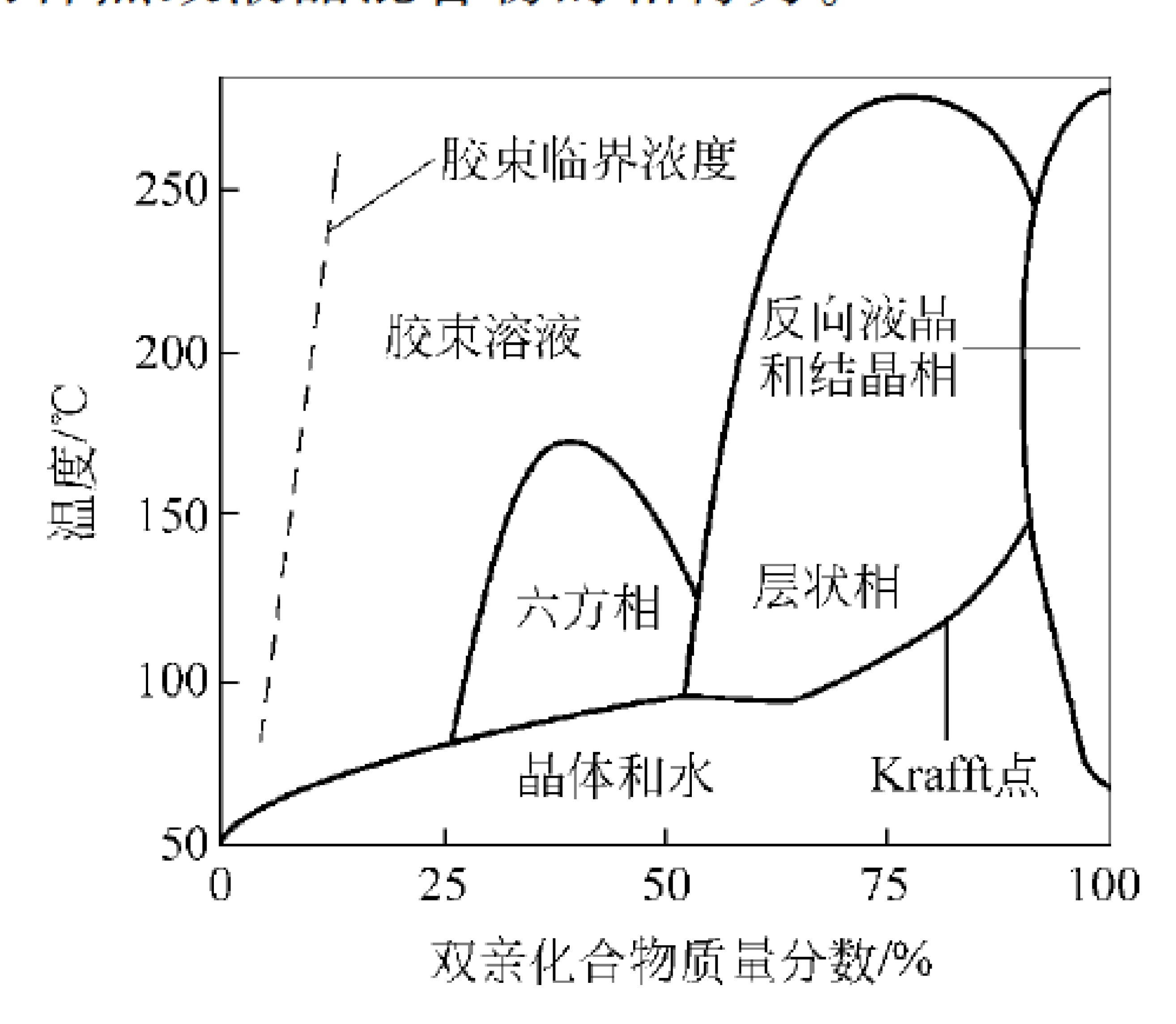


图 5.9 肥皂在水中的典型相图

同样，在各种浓度下阳离子表面活性剂溶致液晶也有自己的相图。但是对阳离子体系的研究要比阴离子体系的要少。例如氯铵盐化合物-水体系的相图显示，在宽的温度范围及 50% 以上表面活性剂浓度时，可以生成层状相。但是只有很窄的浓度和温度范围才会产生六方相。

改变阳离子表面活性剂的结构使它们有较大的极性“头”端基(见图 5.2 中的化合物 B)可大幅提高在水中产生六方相的可能性，使它们存在于很大的温度与浓度区域内。层状相发生在宽的温度范围和极高的表面活性剂含量(>90%)时。此外，图 5.2 中的化合物 B 在相图上出现立方相的区域有两个，一个在六方相和层状相间的狭窄浓度范围内，一个在六方相下的窄浓度范围内。

图 5.2 中的化合物 C 有两个长的疏水烷基链，它的相图与化合物 B 有所不同。化合物 C 中多出的烷基链会打破极性“头”端基位置的溶合，所以不会产生六方相。可就水中的化合物而言，层状相在很低的浓度产生，而且会在很宽的浓度范围内存在，这可能是疏水基链的作用逐步明显。因此，采用较长的疏水基链有利于形成层状相。

图 5.3 中的化合物 A 属于非离子型表面活性剂，它的相图有助于了解溶致液晶相的产生。化合物 A 的极性“头”端基由氧乙烯组成，而疏水烷基链则为非极性部分。在水中化合物 A 浓度高于 70%～80% 时，且温度升至 60℃ 前，会产生层状相；在 40%～70% 低浓度时，产生六方相，但它能保持的温度比层状相要低。而在常见的中等浓度，会产生立方相。当分子中氧乙烯数目减少，则极性“头”端基变小且不容易发生溶合，结果减小朝向六方相的趋势。图 5.3 中的化合物 B 的极性“头”端基比化合物 A 要小很多，因此只能产生层状相。事实上，化合物 B 的相图具有许多混合相区域，例如水和层状相混合物在低表面活性剂浓度时特别明显。

5.4　溶致液晶与纳米材料的合成[5]

合成和组装纳米材料采用的溶致液晶模板方法主要有两类。一类是通过化学反应直接在模板中生成纳米材料。这类模板可以作为反应器提供合成纳米材料的空间，也可以作为反应物直接参与反应。其特点是与合成纳米材料的化学反应有关，这类模板称作化学模板。另一类模板的特点是不涉及制备纳米材料的化学过程，仅仅通过物理作用力如静电力、分子间范德华力等来实现对纳米结构的引导，称为物理模板。

5.4.1　化学模板

1992 年 Beck 等[6,7]首次以季铵盐阳离子表面活性剂的溶致液晶做模板，通过水热反应合成了中孔(1.5～10nm)分子筛 MCM-41，其原理如图 5.10 所示。该研究成果突破了传统微孔分子筛的孔径范围(＜ 1. 5nm)，以其较高的比表面积、孔径较大并可调等优点，在复相催化、分离、吸附等领域有着重要的应用前景，从而引起了极大关注，为新材料的制备开辟了新的途径。

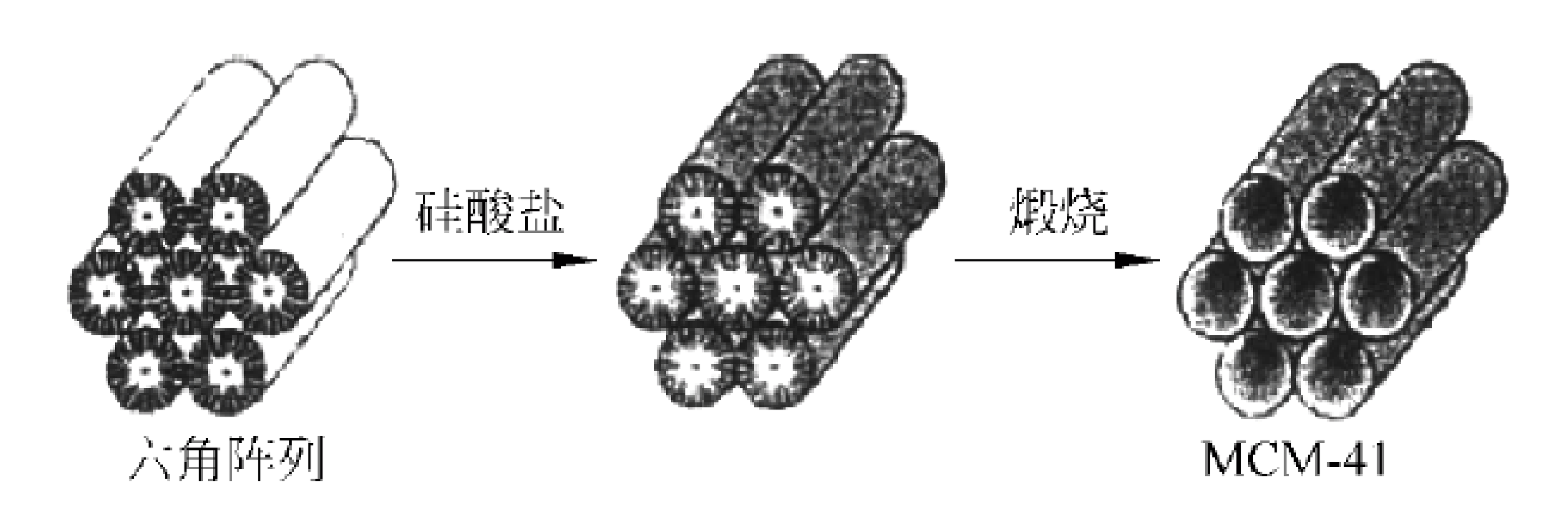


图 5.10　正六方相液晶相引导生成分子筛 MCM-41 示意图[7]

随后，Attard[8,9]等在酸性条件(pH＝2)下，利用聚氧乙烯类非离子表面活性剂分别构建六方、层状及立方液晶相作为模板，硅酸四甲酯在其中发生水热反应，经过萃取、煅烧等过程分别得到六方、层状以及立方形状的介孔二氧化硅(如图 5.11 所示)。

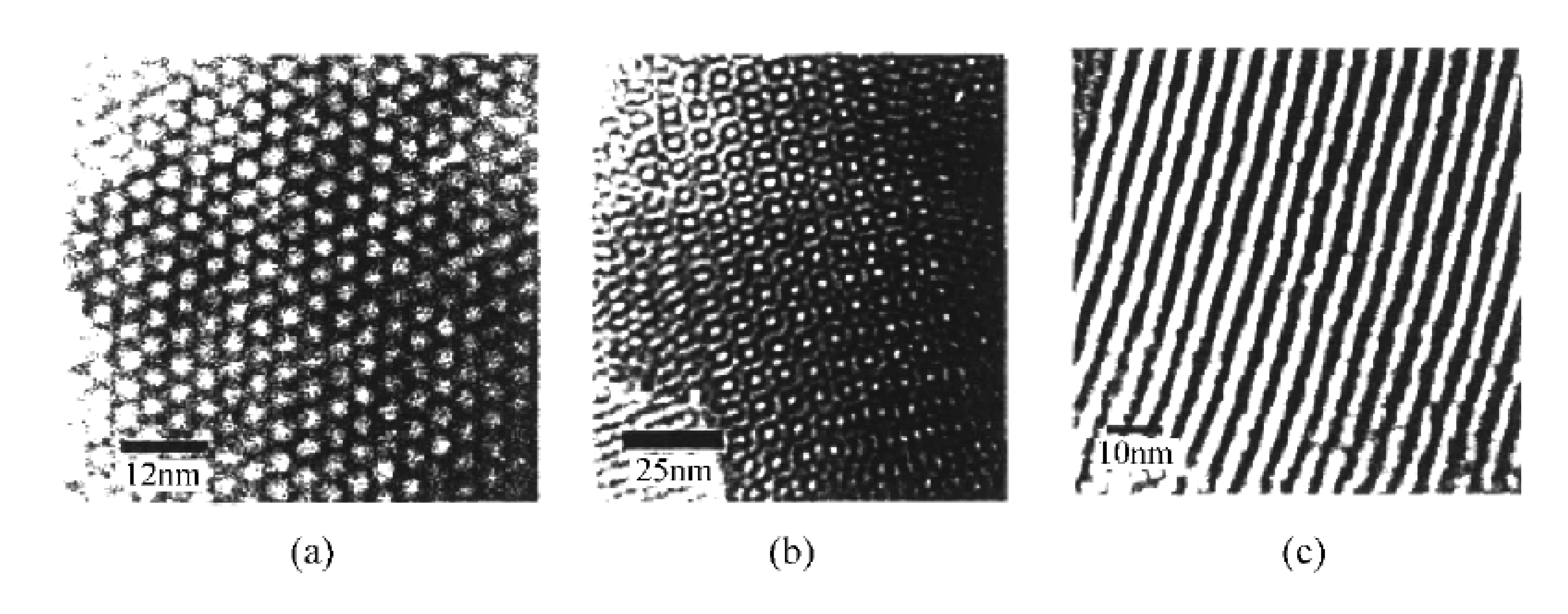


图 5.11　分别以(a)六方、(b)立方和(c)层状相液晶作模板制备的介孔二氧化硅透射电镜(TEM)照片[9]

Jiang 等在室温、γ 辐射条件下，在非离子表面活性剂形成的六方相液晶模板中合成了 ZnS 纳米线[10]。Li 等把 Cd^{2+} 离子掺入液晶相，与 H_2S 气体反应制备了 CdS 纳米线[11]。CdS 纳米线在圆柱形胶束的水相中生成，相邻胶束间的空隙限制了纳米线直径，纳米线相互平行，反映了液晶模板的对称特征。

Guo[12] 等分别把一定浓度的三硝基甲苯 X-100/癸醇溶解在 $Pb(NO_3)_2$ 和 Na_2S 水溶液中制成层状相液晶，在搅拌条件下将二者混合，生成 PbS 纳米颗粒，其直径大于溶剂层厚度(3nm)，表明纳米粒子形成过程中溶剂层发生了形变。

Braun 和 Stupp[13,14] 等以金属盐水溶液、聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂为原料构建层状、六方及立方相液晶，通入 H_2S 后分别得到了 CdS 片状、六角形分布的结构以及中空球形产物(见图 5.12)，反映了前驱模板的微观结构特征。在同样条件下他们还制备了 Ag_2S、CuS、HgS 和 PbS 材料，但是这些产物却没能反映模板的微观结构特征。分析认为[14]，模板分子极性部分与反应物、产物之间的相互作用是产物复制模板结构的必要条件，如果反应离子优先与其他非模板物质结合并形成共价化合物，则最终产物不具备模板的结构特征。

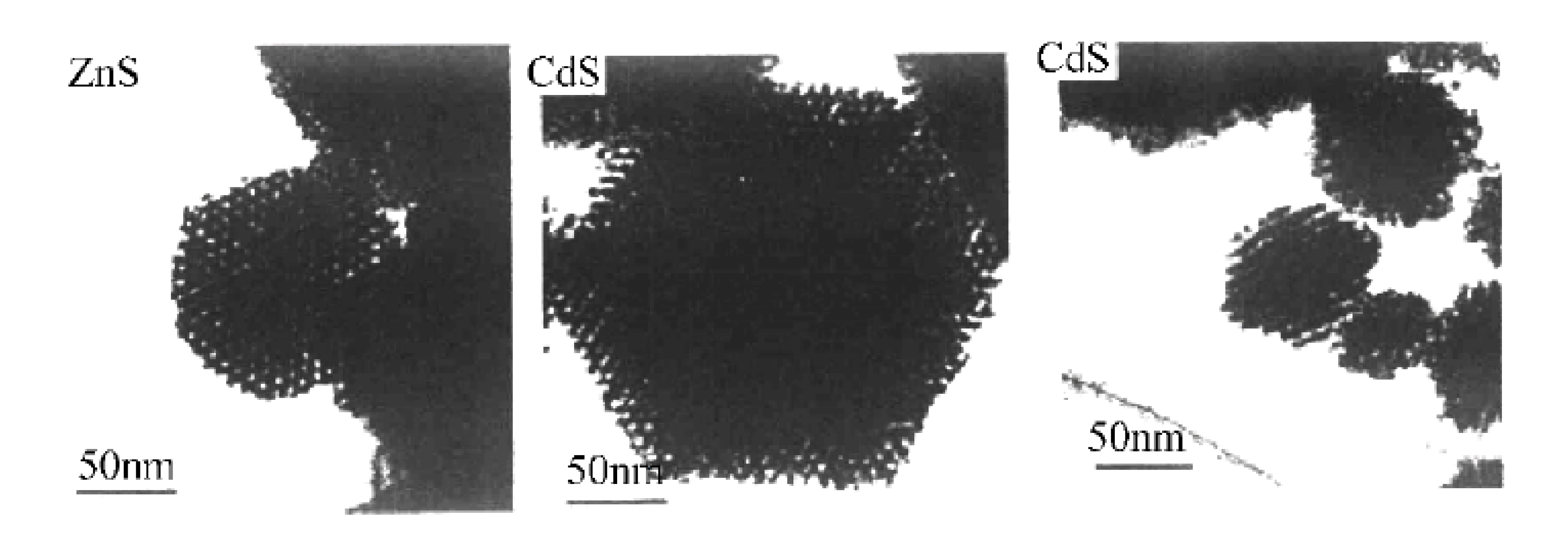


图 5.12　以六方相和层状相液晶作模板制备 ZnS、CdS 的 TEM 照片[14]

Yan 等以阴离子表面活性剂 AOT 形成的溶致液晶反六方相作模板，通过电沉积制备了 Cu_2O[15] 纳米线、Ag[16] 纳米线阵列以及导电聚合物[17] 纳米线。模板中周期性分布的一维水通道被用作了限域的微反应器，产物长径比较高，形貌规整均匀。采用反六方相沉积纳米线的过程示于图 5.13。

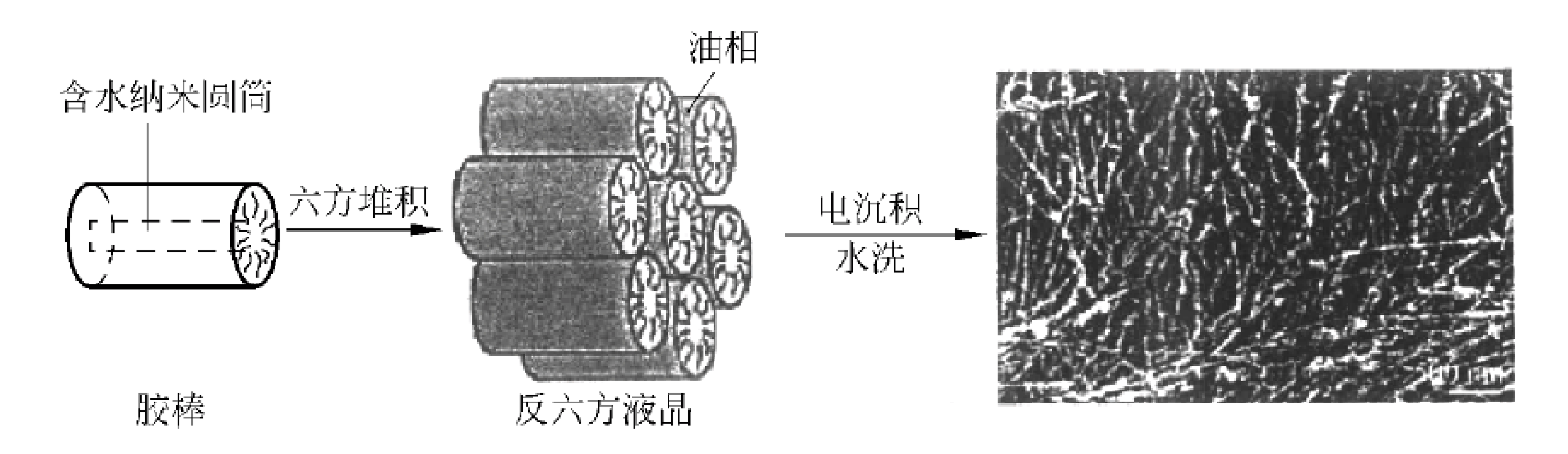


图 5.13　纳米线电沉积示意图及 TEM 照片[15,17]

Gin 等采用可聚合单体构成反六方相溶致液晶，光照条件下单体聚合并交联，形成的聚合物仍保持原来液晶的相结构。通过离子交换把 Pd^{2+} 离子引入聚合物的亲水通道，然后用氢气还原，得到具有催化活性的 Pd 纳米颗粒[18](见图 5.14)。用类似的方法还可得到聚合物-CdS 纳米颗粒的复合材料[19]。实验发现，在纳米颗粒的生成过程中有部分颗粒发生聚集，纳米产物颗粒尺寸大于模板中圆柱形胶束的直径，表明化学反应可能对模板结构产生不利的影响，甚至破坏模板的有序结构[18]。

Qi 等[20,22] 以非离子表面活性剂四氧乙烯基正十二烷基醚($C_{12}E_4$)形成的层状液晶作模板，同时该表面活性剂还作为还原剂将分布在亲水通道中的 $AgNO_3$ 还原为 Ag 单质，可得到银带状结构。条带宽度几百纳米，长几微米(见图 5.15)。此外，他们还利用这一层状液

晶制备了金纳米线。液晶有限的空间尺寸限制了反应物的扩散与产物的聚集，有利于粒子择优取向和粒子间的融合而形成一维纳米结构，长度可达微米级[21]。

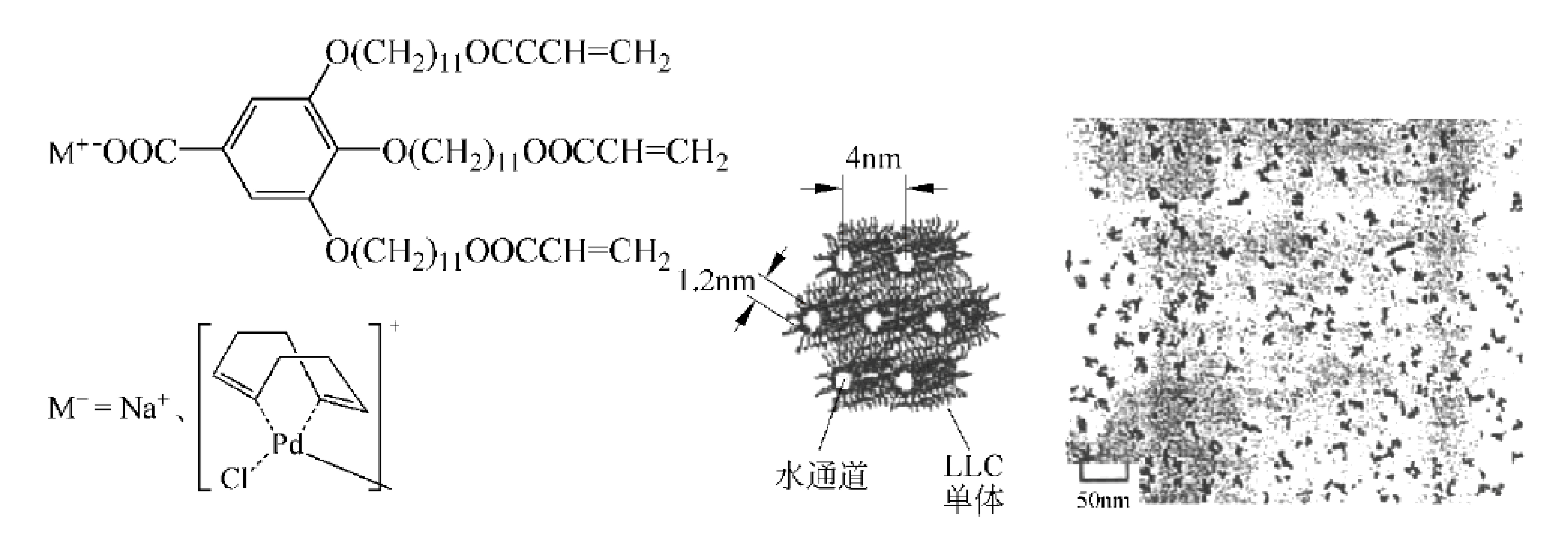


图 5.14　反六方相液晶作模板制备 Pd 纳米粒子示意图[18]

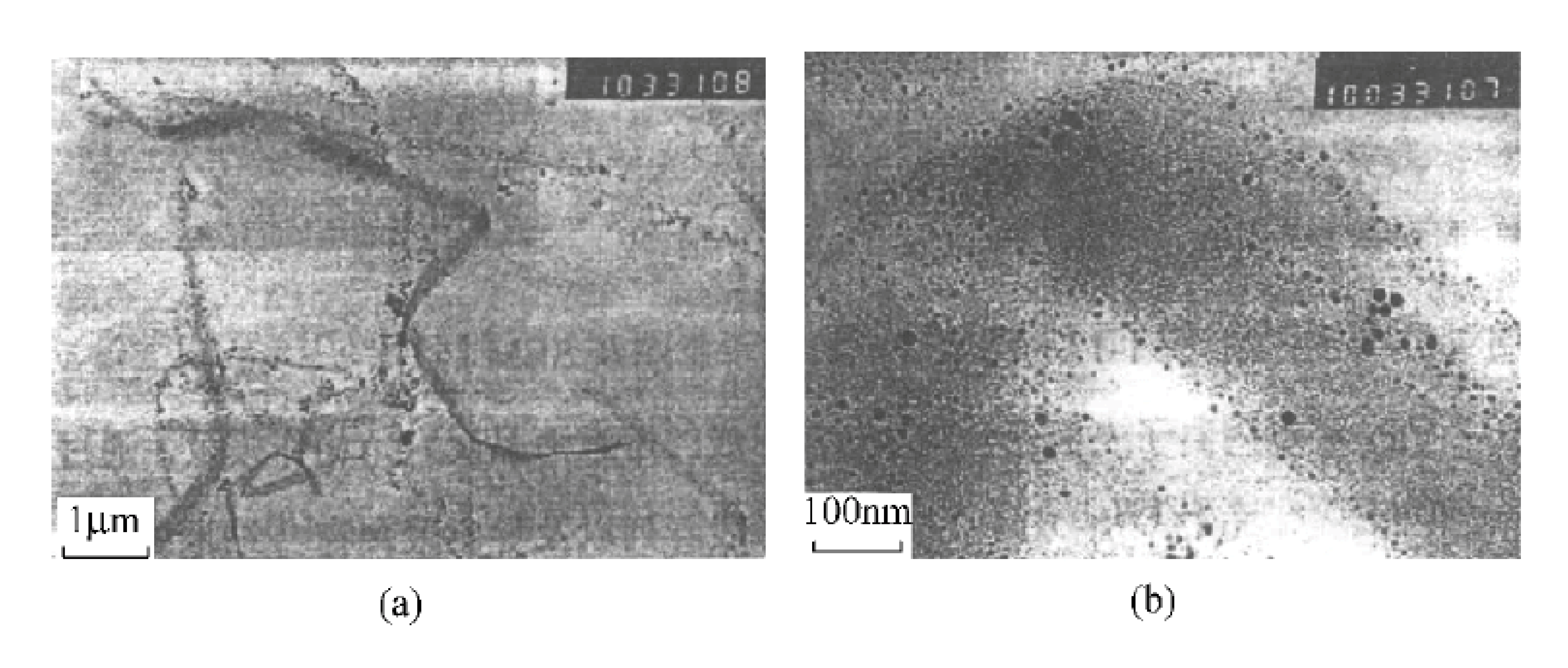


图 5.15　层状相液晶($C_{12}E_4$ 质量分数 50%)室温下反应 20d 生成的银纳米粒子条带 TEM 照片[22]

5.4.2　物理模板

采用溶致液晶物理模板既可以组装“硬”物质，如无机纳米粒子，也可以组装“软”物质，如生物纳米粒子以及 DNA、蛋白质、聚合物等有机大分子。而通常将无机纳米粒子引入液晶模板并保持体系稳定存在的主要因素是这些纳米粒子上所包覆的亲水或疏水分子。因此，研究“软”物质在物理模板中的组装和作用过程，既可以得到具有“软”特性的纳米结构有序液晶材料，又可为无机纳米粒子的液晶模板组装提供理论依据。

采用溶致液晶物理模板组装纳米材料的基本思路是：在无机纳米颗粒表面包裹一层具有特定基团的吸附剂，如硫醇或表面活性剂，得到稳定的亲水或疏水粒子，在静电力、范德华力等作用下纳米颗粒进入预定结构的模板空间，形成无机-有机杂化。图 5.16 为以层状液晶为模板形成无机-有机杂化体的示意图。物理模板法制备纳米材料具有以下特点：①由于过程与化学反应无关，因而对模板结构的破坏作用小得多，可最大限度地保证模板结构的完整；②嵌入纳米粒子表面发生吸附，表面自由能降低，颗粒不易聚积；③吸附剂决定了纳米粒子表面的亲、疏水性质及电荷多少，利用此性质可人为调控纳米粒子在模板亲水区、亲油区的分布；④在模板中可掺入一种，也可同时掺入多种不同类型的纳米颗粒，形成单一金属、双金属或半导体-金属等纳米结构复合材料。

Fabre 等在 20 世纪 90 年代初就率先开展了对杂化体的研究，在此后近 10 年时间里开

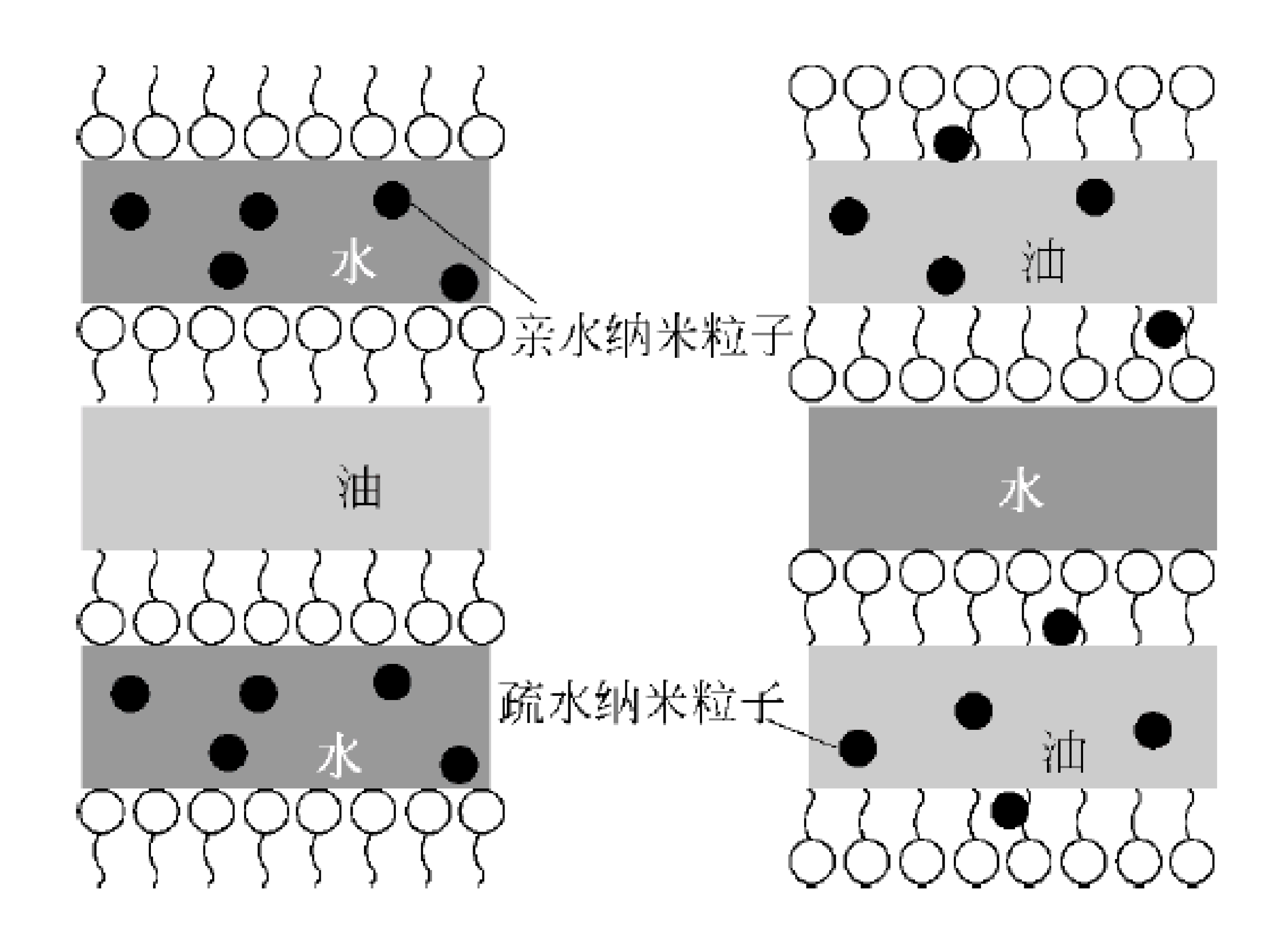


图 5.16　亲水(左)、疏水(右)纳米粒子及层状液晶杂化体示意图[23]

展了大量的研究工作[24~26,29~31]。他们[24]首先在环己烷-水-十二烷基磺酸钠(SDS)-戊醇形成的层状液晶相油层中掺入了具有铁磁性的 γ-Fe_2O_3,制备了周期性排列的二维磁流体(见图 5.17(a))。得到的杂化体具有独特的光学性质,在磁场中表现出磁各向异性特点。随后,他们又比较了在油层中进行磁性或非磁性纳米粒子掺杂以及未掺杂的层状相液晶的相结构及相图特征[25]。实验结果表明,杂化体与未掺杂液晶相具有相同织构,但稳定相态所对应体系组成存在显著差异,而磁性颗粒杂化体与非磁性颗粒杂化体相图特征基本一致。这表明掺杂前后相结构差异与纳米粒子效应无关,而是粒子的引入改变了液晶相双层膜弹性的缘故。对于上述在油层掺杂纳米粒子的杂化体,Fabre 等还采用小角中子散射(SANS)对杂化体相结构以及微观作用力进行了研究和分析[26]。实验发现,上述杂化体中与范德华力相平衡的稳定作用不是 Helfrich 斥力(即热能导致的表面活性剂双分子层膜面外波动),而可能是粒子熵作用。实验结果还表明,通过增加油相体积可以提高层状相重复间距;提高粒子在油相中的体积分数(即增加粒子浓度)也会使液晶相溶胀。SANS 实验证实了杂化体的稳定性与胶体粒子的磁性质无关,因而上述研究适用于各种胶体粒子溶胀的层状相液晶。

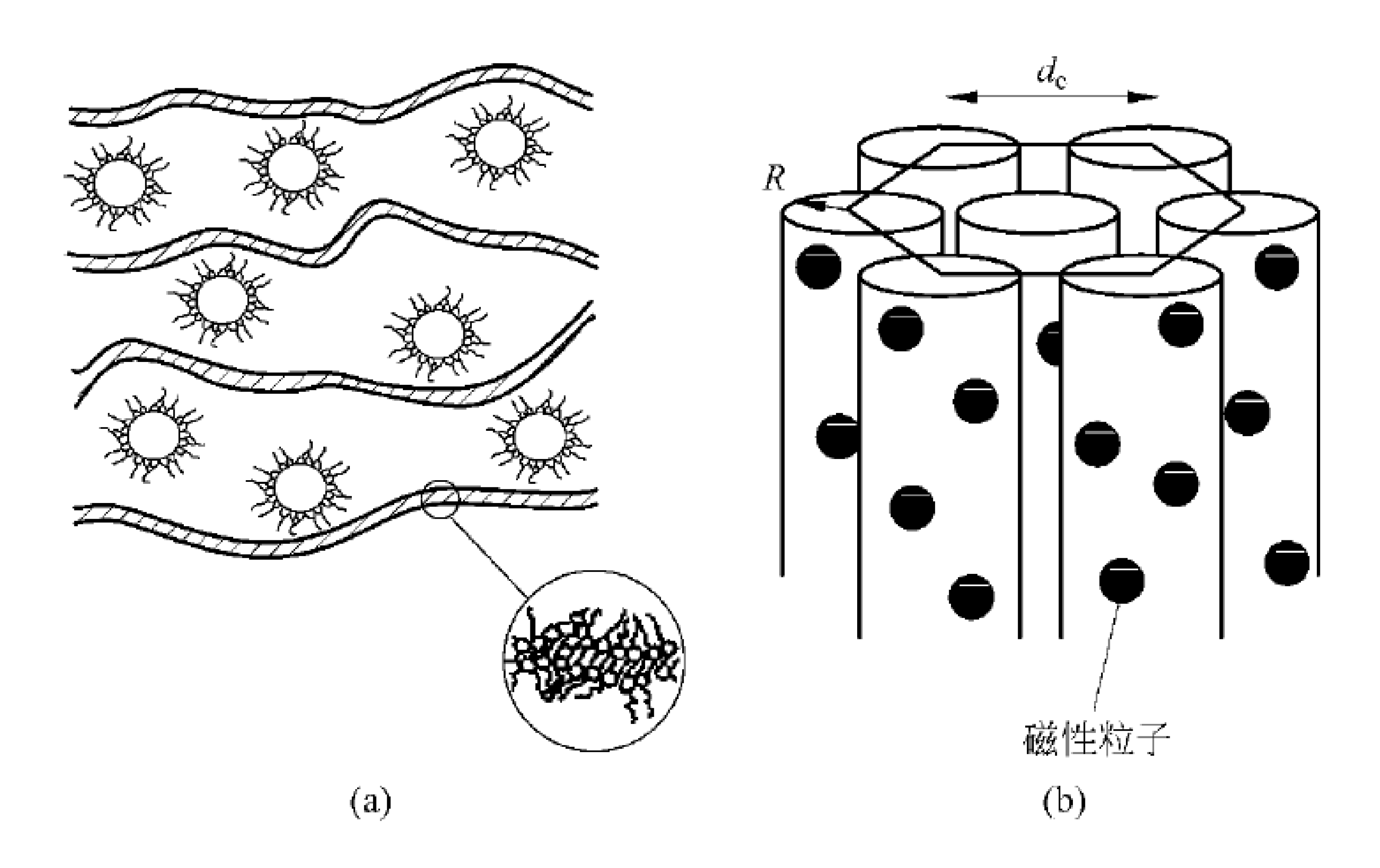


图 5.17　在层状相液晶(a)和六方相液晶(b)油区中掺杂磁性纳米粒子示意图[27,28]

Cahuil 等[30]则制备了掺杂疏水磁性颗粒的六方液晶相(见图 5.16(b))。小角 X 射线散射实验研究表明,掺杂相仍保持六方相结构,但杂合体中由于粒子的引入使液晶溶胀,圆

柱形胶束直径增大。实验还发现，掺入了磁性纳米粒子的杂化体在外磁场作用下织构会发生变化。表明该杂化体存在取向效应，利用磁各向异性的特点可进一步研究六方相液晶的弹性性质。在采用疏水纳米粒子与液晶相构建杂化体过程中，Fabre 等[28,31]还发现，直径为 10nm 的纳米粒子，掺入六方液晶相油区时，需要棒状胶束疏水内核的最小直径为 30nm；而对于层状液晶模板，同样大小的纳米粒子可以进入厚度为 11nm 的油层空间。上述情况表明，六方液晶相中一维限域作用比层状相液晶中二维限域作用具有更大的空间阻力。以上研究工作不仅明确了固体纳米粒子对液晶长程有序结构的影响，而且构建的稳定杂化体及其结构特点研究有助于合成新型材料，如介孔薄膜材料。

Firestone 等[32,33]则用聚合物接枝的磷脂形成介观有序的层状液晶，该结构中含有独立的水相区域和油相区域。通过调控纳米颗粒表面的亲、疏水性，选择性地把上述粒子引入不同区域。实验采用了三种类型的银粒子，即表面未处理的银、吸附了表面活性剂的水溶性纳米粒子和吸附了十二硫醇的疏水纳米粒子。结果表明，疏水粒子进入表面活性剂双层的链烃区域，亲水粒子与表面未处理粒子则存在于水通道中，见图 5.18。

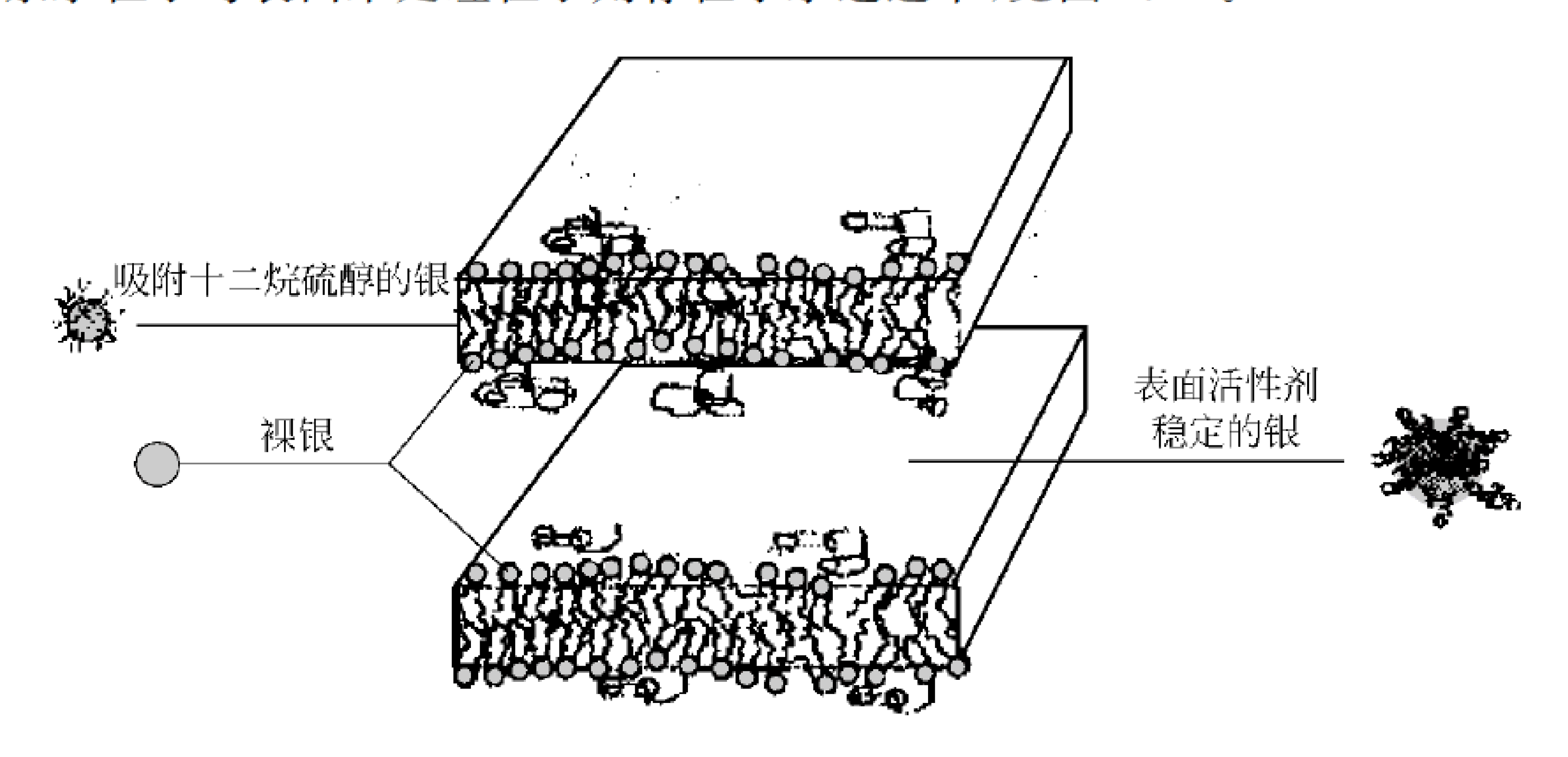


图 5.18　聚合物接枝的磷脂层状液晶相示意图
图中表示三种不同银纳米粒子在层状液晶相中的分布[32]

在 SDS 与水、油形成的“软晶体”六角相液晶中，Eiser 等[34,35]将包覆了疏水外壳的 Cu、Ag、Au、Pt 和 Ru 纳米团簇引入其有序结构，结果表明，这些纳米团簇被紧密地限制在六方相液晶的有序通道中(见图 5.19)。通过对升温引起的液晶胶态-流动态的转变进行研究，发现六方相可以重复进行熔融-重结晶，使得将不同的疏水纳米团簇引入预制的六方相的过程简单易行。

综上所述，利用模板的方法，即选用具有特定结构的物质，能够引导纳米材料的制备与组装，从而把模板的结构复制到产物中去。可选择的模板包括“硬”模板、“软”模板以及生物模板。其中作为典型“软”物质的溶致液晶，其结构形态多样，有层状、六方、立方和反六方等多种样式。通过调控模板的相结构，粒子的种类、大小和表面性质，调节粒子之间的相互作用和新诱发的膜间相互作用，能够形成有序度和物理性质易于调控和后加工的功能材料。这种组装方式，在新型功能结构材料设计、发展器件用复合材料、生物催化和分析及药物纳米控释等方面有重要意义。溶致液晶作为化学模板来组装纳米材料已得到深入研究，其实验方法、作用机制研究已比较成熟；而将溶致液晶用于物理模板的研究尚处于初级阶段，组装方法和作用规律尚待开发[36]。

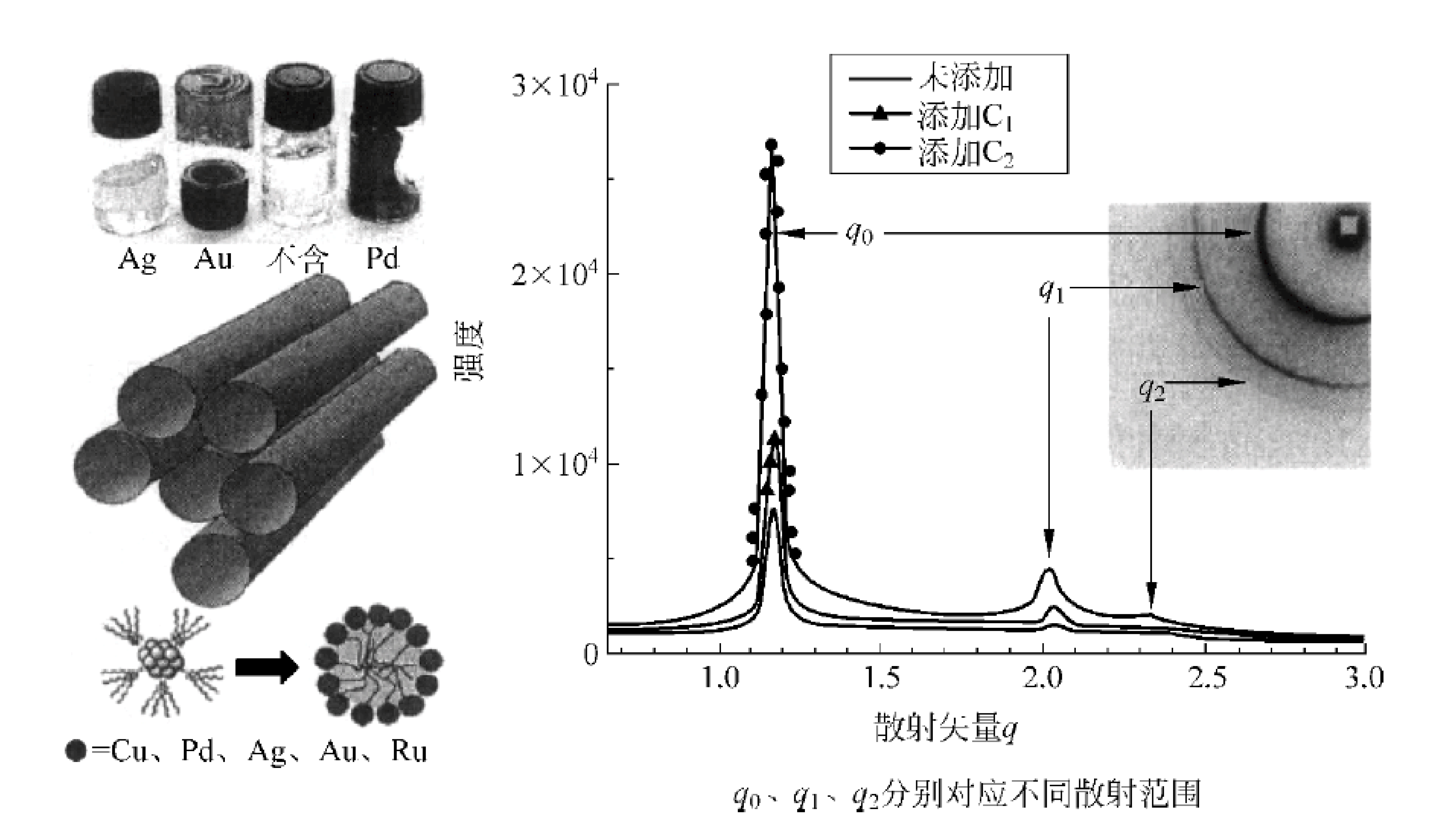


图 5.19 含纳米粒子的六角相溶致液晶的外观、模型图及 X 射线小角散射(SAXS)图谱[35]

5.5 溶致液晶与生命有机体

生物结构与液晶的联系可追溯到 19 世纪中叶。对细胞学说创立有重要贡献的 Virchow 早在 1854 年就发现神经细胞髓磷脂溶液具有偏光性(即液晶特性)。Lehman 在发现液晶后不久,即撰文叙述液晶在生命科学中的重要前景。许多生物学家在液晶研究早期都对此发表过评论。在 1933 年的法拉第液晶讨论会上,生物结构的液晶特性便正式提出来讨论,而研究液晶的科学家本身就是著名生物学家的情况也不少见。如发现近晶相液晶焦锥结构的 F. Grandjean 就是一位著名的发育生物学家;胚胎学家李约瑟就曾把哺乳动物发育过程中肢节轴索的诞生与液晶相变产生的几何拓扑结构联系在一起[38];20 世纪 50 年代,生物学家出版专著论述了肌肉组织与细胞结构所显示的液晶各相相似的分子堆积结构[37]。

生命有机体由细胞组成,细胞构成不同器官并行使各种生命功能。为使这些功能有效发挥,细胞必须具备一定的形状和结构,同时还须有某种机制可使生命物质进出细胞。赋予细胞结构并使细胞间有选择性输送的半渗透性薄膜叫原生质膜。细胞利用原生质膜的性质与周围环境结合,产生细胞间的适当交互作用及传输。整体而言,为使生物器官发挥一定的功能,生物器官必须具备一定形状结构,同时又可使生命物质自由进出。同时具备结构和流动性似乎互相矛盾。然而液晶,尤其是在生物方面,溶致液晶提供了生命过程所需要的独特性质。生物结构都是以水作为基础的,而溶致液晶正是需要水作溶剂才可形成。因此,溶致液晶可看做生命有机体的特征。

细胞原生质膜由磷脂组成。磷脂的结构非常类似于表面活性剂,是一种双亲分子。

磷脂由甘油组成,甘油中相邻的两个羟基与大长链脂肪酸单元发生酯化,它们组成了两个疏水的非极性“尾”。剩余的羟基则与磷酸酯化,并带有一个亲水的 X 基团,组成了亲水性的“头”。整个磷脂分子既有非极性的尾部,又有极性的头部,通常把这种分子称为两性分子,这种两性性质对于磷脂构成生物膜具有重要作用。甘油磷脂分子的结构和立体结构见图 5.20。

图 5.21 表示细胞膜的液晶结构。磷脂分子聚集成双层，这样的结构可以从水相中移开疏水链，并将极性亲水“头”端基放在双层的两侧，而这种双层聚集物本质上呈现液晶态，其“头”端基不含任何周期性的秩序，而且烷烃链也不坚硬。这种结构的流动性使磷脂分子在细胞膜附近移动。当然，连接的蛋白质也在细胞膜中缓慢移动。细胞膜的液晶结构赋予细胞外形，而且让物质能选择性地在细胞中进出。

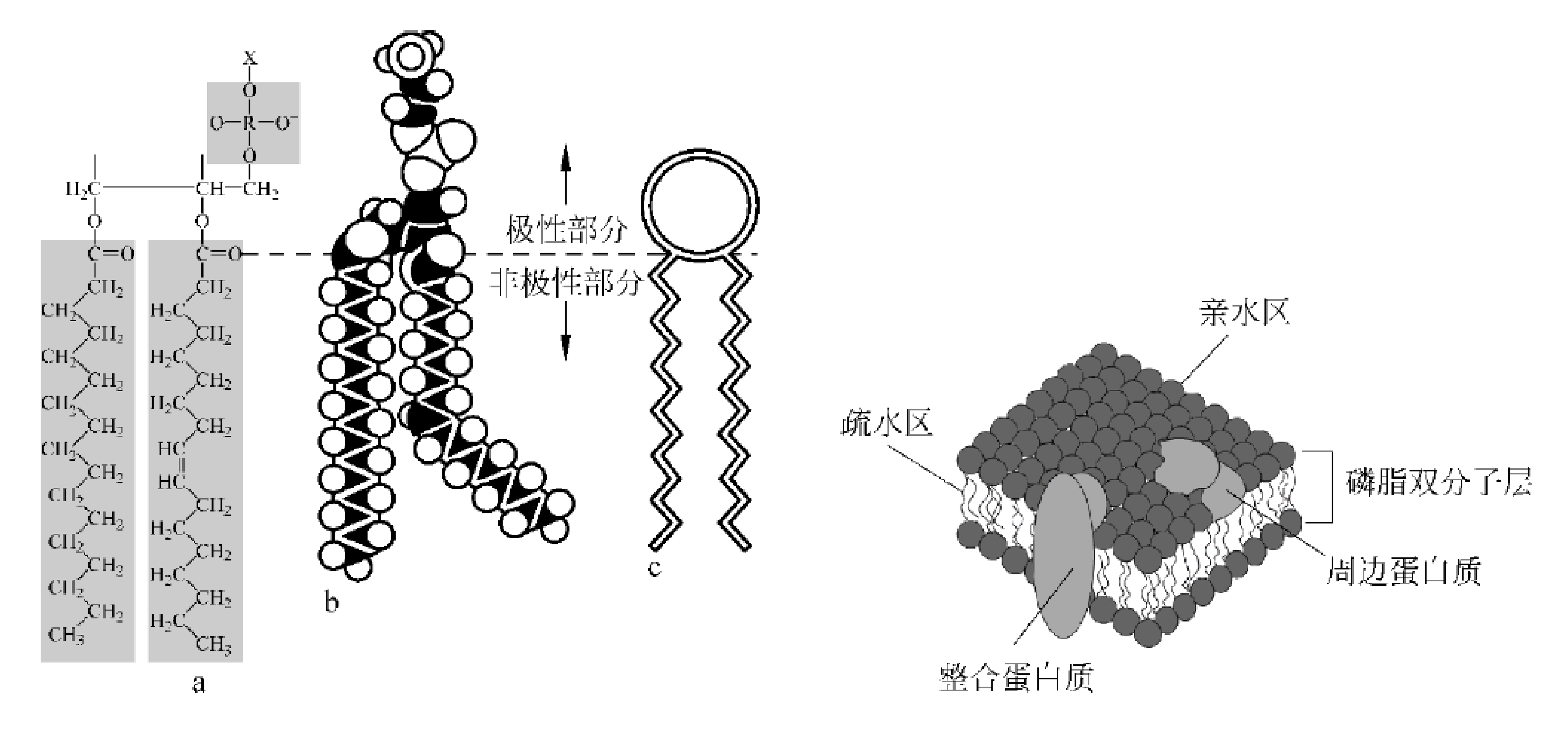


图 5.20　甘油磷脂分子的结构和立体结构　　　　图 5.21　细胞膜的液晶结构

在图 5.21 中可明显地看到与细胞膜结合的两类蛋白质。周边蛋白质的链合不强，很容易被取代。整合蛋白质(integral protein)与磷脂双层紧密结合。蛋白质也有不同的功能，例如作为输送(药物等)的载体。蛋白质按特定的方法折叠其氨基酸，以便正确地发挥其功能，因此，磷脂双层对于蛋白质能否正确地发挥功能至关重要，即蛋白质和磷脂分子之间的相互作用将决定蛋白质中氨基酸的折叠次序，进而影响蛋白质的功能。

液晶膜具有相转变温度，如同热致液晶一样。这个相转变温度称为胶凝点，图 5.22 给出相转变点的结构变化。

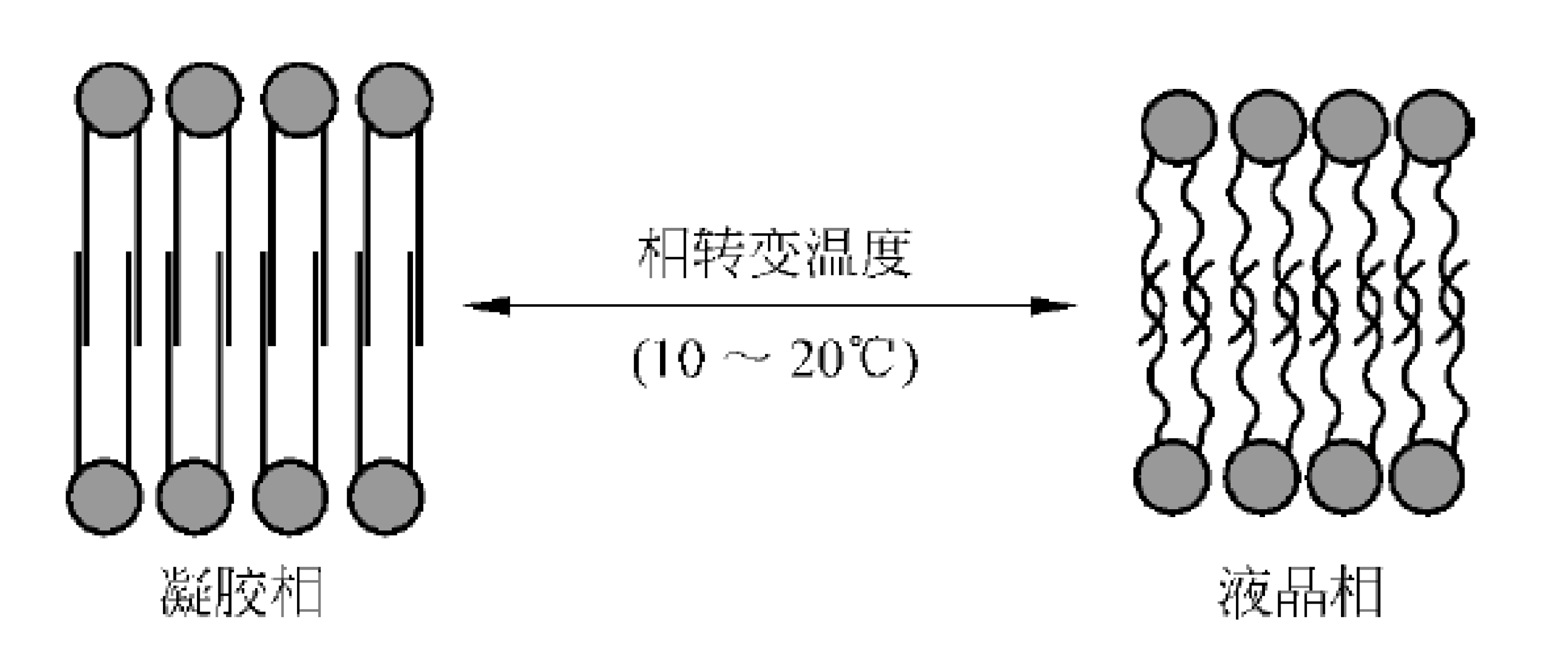


图 5.22　凝胶相与液晶相之间的相变

将细胞膜周围温度降至刚好低于大气温度时，“头”端呈有序的六角形排列，烷烃链变得更直。液晶转变到凝胶相随有机体的环境而定。例如，恒温动物体内具有控制体温的功能，细胞不会产生温度的剧变。因此，这类动物的磷脂膜由大比例的饱和脂肪酸组成，这样就有相当高的凝胶相转变温度。相反，冷血动物，例如鱼，它体内温度变化范围很大。所以，细胞膜含相当高比例的不饱和脂肪酸磷脂，这种磷脂具有相当低的胶凝转变温度。

尽管生物结构与液晶的联系早在 100 多年前就提出了，但是真正弄清这个问题却经历

了漫长的过程,人们为此付出了艰辛的努力。

生物学家公认的生物膜流体镶嵌模型认为,膜糖蛋白是浸在二维脂类双亲分子液体膜中,如果把双亲脂类分子膜当成普通流体,则蛋白分子都能在不到1min时间内扩散跨越细胞膜,但荧光漂白实验显示,蛋白质在膜上扩散的本领比自由扩散所预期的少许多个数量级。把生物膜当成普通液体膜的另一个困难是无法解释为什么人的红细胞是双凹碟形而不是其他几何形状。从拉普拉斯液体膜泡定律出发,几何学家Alexandrov在20世纪50年代证明,平衡的液体膜泡只有一种形状——正球形。因此从高尔基体到细胞膜泡所显现出来的生物膜泡结构的奇形怪状确实证明生物膜不是普通流体,而是液晶[38]。

应用液晶基础理论,首先对红血球形状做出较成功解释的是德国的Helfrish。他认为只有从液晶的角度出发,才能得到正确的解答。Helfrish从Oseen与Frank建立的液晶弹性理论出发,导出了弯曲膜的弹性自由能公式,计算得到膜液晶的弹性系数及其与膜厚度的乘积,结果后被实验证实。1987年,中国物理学家欧阳钟灿与Helfrish合作,得到了人工生物膜形状的曲面方程。1990年,欧阳钟灿从Helfrish方程得到了一种称为环形泡的环形曲面解。次年,这个条件即被巴黎高师实验室所证实,均与理论预言相一致。1992年,该实验室又从实验中发现了非对称的环形泡,1993年欧阳钟灿再次证明,这种非对称环形泡是Helfrish方程的另一个精确解,他还解析出红血球双凹碟形解。尤其是1990年欧阳钟灿由该方程预言了半径比为$\sqrt{2}$的生物膜环形结构,并迅速得到不同实验室的证实。环形结构实际上是近晶相液晶焦锥结构的体现[39]。

根据生物膜是液晶的线索,生命科学中许多困难的问题,如细胞膜的融合、蛋白质在膜上的奇异扩散及定域成帽现象,以及细胞分泌的胞吐与内吞现象正在一一得到理性的研究。手征分子生物膜理论对1984年以来实现的生物手性分子的自组装螺旋结构给出符合实验的解释,并被物理学家与病理学家联合应用去研究胆结石的螺旋结构[40]。

近年来,科学已证实人体内有大量的液晶物质存在,脂质体就是一类天然表面活性剂。脂质体的半径为10~100nm,药物可以被裹在这些结构之中的内水相和双层结构之间的憎水域中,并且在脂质体的表面还可以安装分子识别物质(如抗体)来识别病源细胞的结构,从而达到给药的目的[41]。

在药物生产中,溶致液晶用作囊壁材料将药剂封成胶囊,这样既可避免在消化过程中受到酶的破坏,又可将药物控制传输到生物体的特定部位,在那里液晶的外壳溶解释放出药物,从而达到靶向给药的目的。用溶致液晶包裹的药物,可以通过控制溶致液晶的挤压速度来调节药物的释放速度和在体内的溶解能力。这样使生物体内药物的浓度保持相对恒定,以减少生物体在用药后由于药物浓度的急剧增加而产生的有害影响。甘油油酸酯水溶液[$(C_{17}H_{33}COOCH_2CHOHCH_2OH)/H_2O$]形成的溶致液晶可作为药物控制释放基体,单酸甘油酯类化合物也可用作药物传输材料[42]。但溶致液晶作为药物局部传输微囊,既与药物的传输活性组成有关,又与溶致液晶所处的相态有关[43]。

5.6 离子液体与溶致液晶

离子液体是由特定阳离子和阴离子构成的在室温或近于室温下呈液态的物质,与固态物质相比较,它是液态的;与传统的液态物质相比较,它是离子的。因而,离子液体往往展

现出独特的性质及特有的功能。自从 1914 年第一篇有关离子液体的报道[44]发表以后，离子液体越来越多地受到人们的关注。离子液体与一般溶剂和电解质相比，具有很多特殊优良的性质，这使得离子液体在很多领域具有广泛的应用。例如，离子液体的蒸气压几乎为零，可以作为有机反应或催化中的绿色溶剂[45]；离子液体的电化学窗口很宽，并且具有较高的电导率，因此可以作为电池中的电解质等[46]；此外，离子液体还可以形成有序的分子薄膜[47]，进而作为模板在合成中孔和多孔材料方面有所应用[48]。

近几年来，一种含有 1-烷基-3 甲基咪唑阳离子($C_N mim^+$，其中 N 为烷基链中碳原子的个数)基团的长链咪唑类离子液体受到广泛关注。这类离子液体不仅具有离子液体的一般特性，而且由于分子结构中同时具有一个疏水的烷基长链和一个极性阳离子基团，而具有一定的两亲性。有报道涉及长链咪唑类离子液体形成的溶致液晶，如 1-八烷基-3，3-甲基氯代咪唑($C_8 mim$-Cl)-水-醇体系[49]、1-十烷基-3，3-甲基溴代咪唑($C_{10} mim$-Br)-水体系[50,51]、($C_{12} mim$-Br)-水体系[52]和 1-十六烷基-3-甲基氯代咪唑($C_{16} mim$-Cl)-正癸醇-水体系[53]。

张晋[54]合成了不同烷基链的 1-烷基-3-甲基溴代咪唑，分别为 $C_{12} mim$-Br、$C_{14} mim$-Br 和 $C_{16} mim$-Br，其分子结构式如下：

其合成过程为：甲基咪唑和过量的溴代烷溶解在二氯甲烷中，恒温 75～80℃搅拌反应 48h。然后旋转蒸发掉过量的二氯甲烷，得到反应物。反应物用乙酸乙酯提纯至少 4 次，得到的白色晶体在真空干燥器中干燥数周。最终产物的纯度经核磁共振确认。

张晋按一定配比，配制($C_{16} mim$-Br)-对二甲苯-水三元体系，建立了一种离子液体溶致液晶体系。利用 X 射线小角散射、偏光显微镜、核磁共振等技术对其结构进行了表征。从其三元相图(见图 5.23)证明确实存在层状相与六角相两种溶致液晶相。

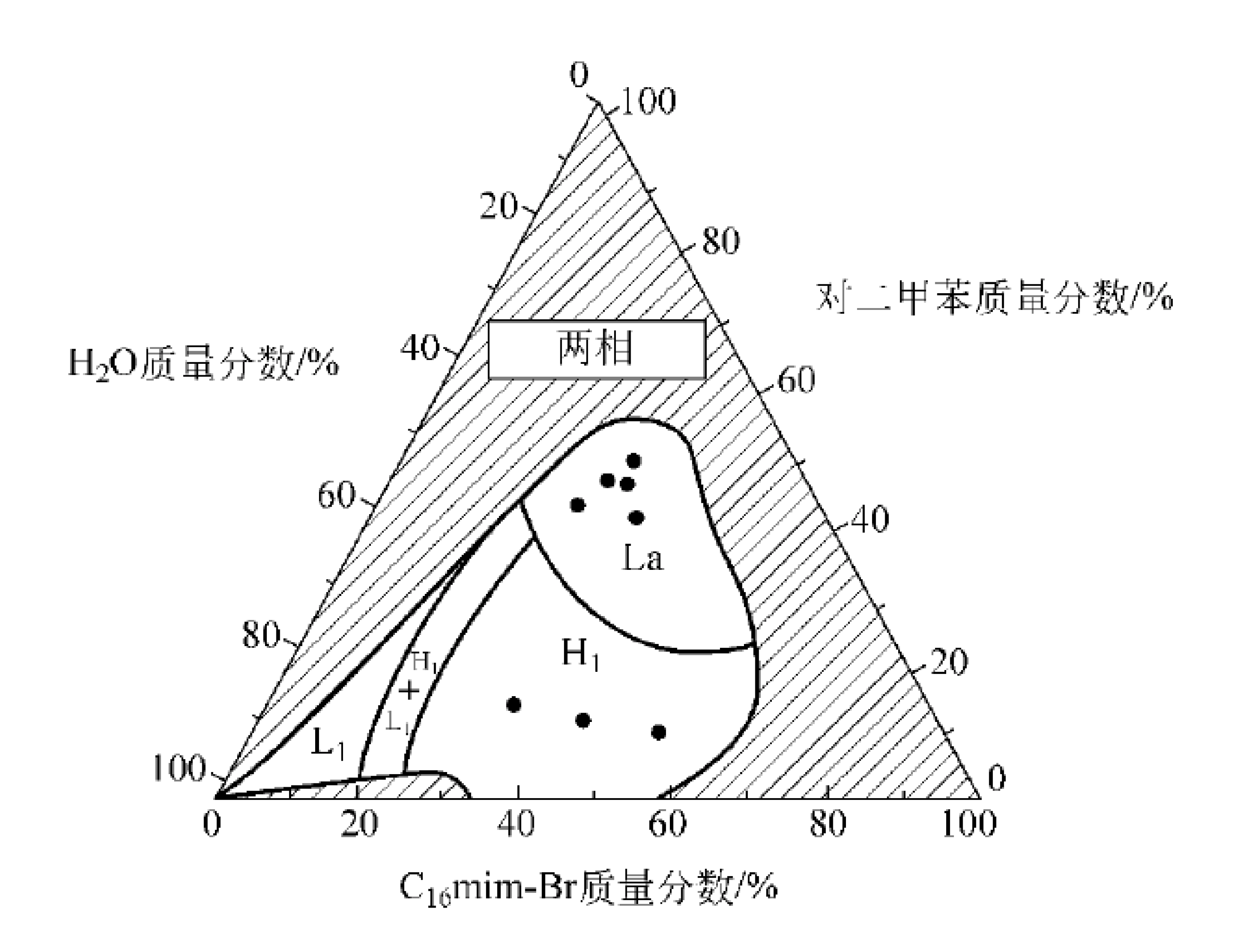


图 5.23　25℃下，($C_{16} mim$-Br)-对二甲苯-水体系的三元相图

L_1—各相同性溶液；La—层状液晶；H_1—六角液晶

引入离子液体无疑将扩展溶致液晶的应用体系，同时为离子液体溶致液晶在合成纳米材料、催化和萃取方面的应用提供了一种新思路。

5.7 溶致液晶在化学反应中的应用[55]

由于溶致液晶相态平衡是动态平衡，在化学反应中它为反应物提供了有序的微环境。例如，由交联的高分子溶致液晶形成的分子筛，能将反应底物分子固定在其直径为 3～10Å（1Å＝10^{-10}m）的孔中而且提高了活性部位（特别是酸或碱）的浓度。这种分子筛成为一种高效的、高选择性的多相催化剂[10]。在氰基乙酸乙酯和苯甲醛的诺文葛耳缩合反应中，如果用 Na_2MCM_{241} 分子筛作介质在 100℃中反应 3h 产率达到 90%[56]，若用形成的交联反六方相作介质在回流的水中 15min 后产率便达到 94%，Douglas L. Gin[57] 将前述的反应溶剂 TMF 代替水，结果发现 Na_2MCM_{241} 几乎没有表现出什么活性，而在交联高聚物中 7h 后产率便达 94%，这种交联的溶致高分子液晶具有较高的催化活性，不仅由于表面羧酸盐的存在，而且是由于在胶束腔孔中羧酸盐局部浓度较高所致。

$(CH_2)_5CH_3$ ... COO^-Na^+

除高分子液晶可用于化学反应的介质外，低分子液晶也同样可用作有机反应介质。SDS（硫酸癸酯钠）、KL（月桂酸钾）、MTAB（十四烷基三甲基溴化铵）等分别在烯烃的溴化反应、酯水解、化合物感光异构等反应中作介质。它们对同一反应速率的影响还与介质所表现出的液晶相态有关[58]。

生物体中存在着的液晶态与生物体的生长发育、肌体的新陈代谢，以及细胞的能量交换、信息传递、物质输送都密不可分。生物体内酶催化反应通常要求在水环境中发挥作用，但许多酶反应的基质却不易溶于水，而易溶于与水相溶的有机溶剂[59]。Bommarius A. S. 和 Voss H.[60] 用溶致液晶和有机溶剂形成的两相反应体系，成功实现了在非水溶剂介质中的生物催化反应。他们将生物催化剂溶解并固定在溶致液晶和有机溶剂共同存在的相中，结果发现在这种液晶和有机溶剂体系中乙醇脱氢酶、甲酸脱氢酶的活性和稳定性有明显提高。

溶致液晶还能影响膜的离子渗透性。在聚碳酸酯和 EBBA 形成的膜中掺入双亲冠醚，能有效控制 K^+ 的渗透。不掺入双亲冠醚，在 EBBA 的相转移温度下，膜对 K^+ 有一定的通透率。掺入双亲冠醚后，在 EBBA 的相转移温度下，则可以完全地抑制 K^+ 的渗透。而在 EBBA 的相转移温度上，随着温度的升高，K^+ 的渗透性在掺入双亲冠醚的膜中会明显增加[61]。

CH_3CH_2O—⟨苯环⟩—$CH{=}N$—⟨苯环⟩—$(CH_2)_3CH_3$

EBBA

R—CO—N ... NH^+—CH_2COO^-

R—＝$CH_3(CH_2)_{10}$— 、$CH_3(CH_2)_{15}O(CH_2)_2CHOCH_2$—

双亲冠醚

传统的酶学研究是将生物体内的酶提取出来置于水中或缓冲溶液中来进行研究的，但是这种方法不能真实地反映酶在生物体内的性质和功能。20 世纪 70 年代末科学家发现表面活性剂-水-有机溶剂形成的反胶团中增溶的水核与细胞内水的行为非常相似[62]。而且，某些表面活性剂分子膜也能很好地模拟细胞膜[61]。于是，表面活性剂与水、有机溶剂形成的反胶团和液晶成了研究细胞微环境和酶促反应的重要手段。到目前为止，该体系中已有上百种酶的结构和活性得到了研究。在酶促反应的研究中，常采用烷烃、水与表面活性剂等形成的三元体系。其中丁二酸二(2-乙基己基)酯磺酸钠(AOT)是研究用得最多的表面活性剂，磷脂作为细胞膜的重要组成成分，在研究中也得到了广泛应用。

绝大多数酶在液晶、胶团体系中的催化行为符合经典的米氏学说，然而与其在水相中的催化行为相比，又有许多特点。例如酶的最适底物由于反应环境的不同可能会发生改变，而酶的活性也会发生变化，与在纯水相中酶的催化活性相比，大多数酶普遍表现了超活性，转换常数常常大几倍，甚至几十倍。

近期，人们还在利用液晶体系模拟生物组织，研究其信息能量传递及物质输运等方面开展了许多工作。

利用表面活性剂液晶体系进行生物化学及仿生学的研究，已引起了越来越多科研工作者的兴趣，近几年每年都有大量的文献报道。

5.8　溶致液晶在采油工业和水处理中的应用[55]

溶致液晶也广泛应用于工业生产中。表面活性剂广泛用在开采石油中。硫酸盐和磺酸盐等阴离子表面活性剂在石油生产中用作乳化剂、缓蚀剂、起泡剂和洗净剂，铵化合物这类阳离子表面活性剂在石油生产中用作破乳剂、防腐剂、粘土处理剂、杀菌剂。在采油时由于注入地层水时过滤不充分，被吸附的粘土集聚，使地层的渗透率降低，并且盐酸与石灰岩、白云岩地层起反应，磷酸盐被酸液溶解，有些释放出的微粒存在于残酸中。这些微粒留在裂缝中降低了裂缝的传导率，两性离子磺酸铵[$RNH(CH_2)_ySO_3$]、磷酸铵[$RNH(CH_2)_nOPO_3H_2$]能有效清除这些微粒。硫酸盐($R—OSO_3^-$)、磺酸盐($R—SO_3^-$)、磷酸盐($R—OPO_3^-$)、聚环氧乙烯[$R—O(CH_2CH_2O)_xH$]、聚环氧丙烯[$R—O(CH(CH_3)CH_2O)_yH$]等表面活性剂加入酸液中能控制酸与油的界面上酸渣的形成[63]。总之，表面活性剂在石油开采中所起的作用是：①降低界面张力，使残余油变为可流油；②改变地层表面的润湿性；③增加原油在水中的分散作用；④改变原油的流变性，降低原油粘度和极限剪切应力[64]。这样，在石油开采中，表面活性剂对水、油、砂石有携带作用，特别是在缺水地区和中低质油气层。具有良好携带能力的表面活性剂形成的泡沫体系，作为低密度低压力的钻井液，能有效地提高钻井速度。

表面活性剂具有乳化和分散作用、增溶作用、絮凝作用等特性[65]，在现代水处理工业中用作阻垢剂、絮凝剂、分散剂和缓蚀剂。另外，一种新型表面活性剂，如 APG(烷基多糖苷)和 APA(葡糖酰胺)，由于生物降解快，不会对人体皮肤和头发引起显著损伤[66]，被广泛应用到化妆品中。溶致液晶的应用还渗透到食品、纺织等行业。

5.9 溶致液晶在药物载体方面的应用[67]

现有的大量实验证实，从细胞中提取的生物膜具有螺旋形晶格、双菱形晶格、体心立方晶格等液晶构型。这说明，立方液晶确实具有类似生物膜的传送物质、保持体系内部环境稳定的作用。因此，立方溶致液晶作为药物载体的研究得到广泛重视。

用于构建立方液晶的脂类在文献报道中使用最多的是甘油单酸酯（monoglyceride），这一系列体系称为类脂立方液晶，而其中又以甘油单油酸酯（monoolein，MO，$C_{21}H_{38}O_4$，分子结构式如图 5.24 所示）体系最为常见。

CH_2—OH
CH—OH
CH_2—O—C(=O)

图 5.24 甘油单油酸酯的分子结构示意图

1984 年 Hyde 等以及 1996 年 Briggs 等分别研究 MO-H_2O 体系的相行为[70,71]。图 5.25 所示的是 MO-H_2O 体系的相图及对应结构。可以看出 MO-H_2O 体系在很大的温度和浓度范围内存在立方液晶区域。其中，Q_{II}^{G}型立方液晶水通道直径约为 5nm，双层膜的厚度约 3.5 nm，其粘度和膜强度都很大[72]。同时，虽然 MO 在水中的溶解度只有 10^{-6}mol/L，但是 MO-H_2O 形成的立方液晶可以和过量的水共存。

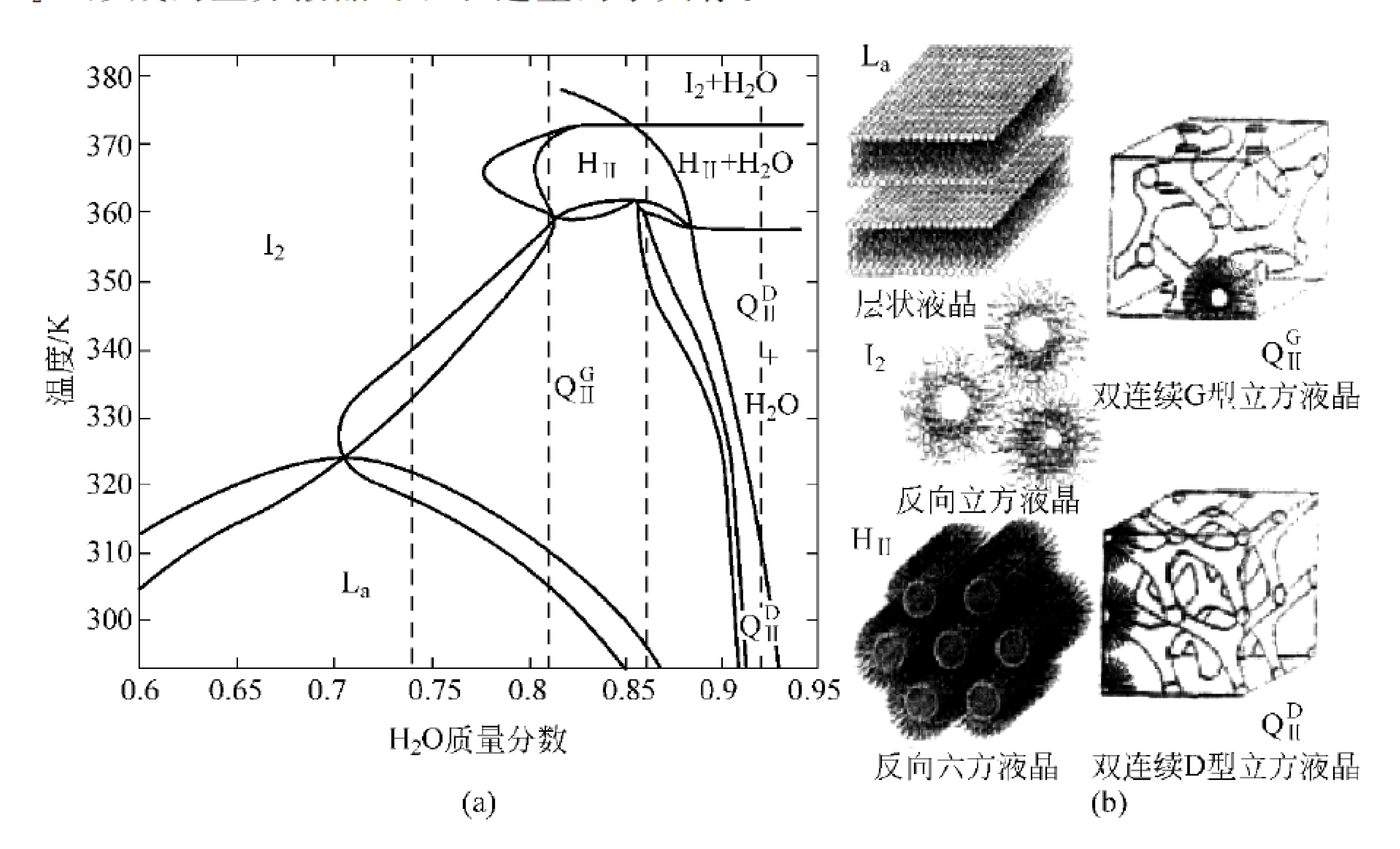


图 5.25 MO-H_2O 体系的相图及对应结构示意图[68,69]

1990 年，Engstrom 根据类脂立方液晶粘度大、生物可降解等特点，提出将类脂立方液晶用作药物载体的构想。1991 年，他的课题组把促生长激素抑制素包载于 MO-H_2O 立方液晶中，并注入兔子体内，发现药物能够从立方液晶中连续缓慢地释放出来[73]。1992 年

Wyatt 和 Dorschel[74]研究了维生素 E、二氯苯胺苯乙酸钠和阿司匹林在脂质立方液晶中的释放行为，发现药物的释放行为不受药物极性和分子质量大小的限制。2000 年 Kim 等研究了利福平和溴甲酚绿在 MO-H_2O 立方液晶中的释放行为，发现药物在立方液晶中的释放与在水相中的释放相比，显著变慢[75]。到目前为止，文献报道的 Mo-H_2O 立方液晶包结的药物种类很多，它既能够包载水溶性药物如四环素[76]、马来酸噻吗洛尔[77]、头孢唑啉[78]、利多卡因[72,79]和盐酸普萘洛尔[80]等，也能包载油溶性药物如阿司匹林、维生素 E[74]、溴丙胺太林[81]、甲硝唑[82]和马来酸氯苯那敏[83]等。而 1992 年，瑞士 CAMURUS 公司更是根据 Larsson 等的相关研究[82]，将用于治疗牙周炎的甲硝唑苯甲酸酯包载于 MO-H_2O 立方液晶中，制成了口腔用药剂投放市场。

在基因载体方面类脂立方液晶体系也有相关研究报道，如前面提到的，1991 年，Engstrom 等将促生长激素抑制素包载于液晶中[73]。同样是在 1991 年，Ericsson 等[73]研究发现，酶对立方液晶中肾素抑制剂 H214/03 的降解速率仅为在水溶液中的 5.7%。1996 年，Lesile[84]等研究发现牛血红蛋白在立方液晶中仍可保持其二级结构。1999 年，Sadhale 和 Shah[85,86]等发现将胰岛素包封于类脂立方液晶中，可以使被包封的胰岛素避免由于血液流动或搅拌引起的聚合，从而保持了胰岛素原有的内部构型和生物活性。2002 年，Chang 等[87]还将 insulin 包结在 MO-H_2O 立方液晶中制成口服类药物。2005 年 Luk 等[88]也发现，溶致液晶作为载体可以提高抗体与抗原的结合度。

同时，溶致液晶在水中的分散体系也被用作药物载体，关于其物理化学性质以及药物的释放行为，也有很多报道。

参考文献

[1] Grindley J，Bury C R. J Chem Soc，1929：679

[2] Davis D G，Bury C R. J Chem Soc，1930：2263

[3] Luzzati V. In：Chapman D，ed. Biological Membrances. Academic Press，1968. 71

[4] Tardieu A，Luzzati V，Reman F C. J Mol Biol，1973，75：711

[5] 王庐岩. 溶致液晶模板法组装贵金属纳米结构材料. 山东大学博士学位论文. 2005-04

[6] Beck J S，Vartuli J C，Roth W J，et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. Am Chem Soc，1992，114：10834～10843

[7] Kresge C T，Leonowicz M E，Roth W J，Vartuli J C，Beck J S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid Crystal Template Mechanism. Nature，1992，359：710～712

[8] Coleman N R B，Attard C S. Ordered Mesoporous Silicas Prepared from Both Micellar Solutions and Liquid Crystal Phases. Micropor Mesopor Mater，2001，44-45：73～80

[9] Attard C S，Edgar M，Goltner C C. Inorganic Nanostructures from Otropic Liquid Crystal Phases. Acta Mater，1998，46(3)：751～758

[10] Jiang X C，Xie Y，Lu J，Zhu L，He W，Qian Y. Simultaneous In Situ Formation of ZnS Nanowires in a Liquid Crystal Template by Irradiation. Chem Mater，2001，13(4)：1213～1218

[11] Li Y，Wan J H，Gu Z N. Templated Synthesis of CdS Nanowires in Hexagonal Liquid Crystal Systems. ACTA Physico-Chimica Sinica，1999，15(1)：1～4

[12] Guo R，Liu T Q. The Synthesis of PbS Fine Particles in the Triton X-100/$ClOH_2$，OH/H_2O Lamellar Liquid Crystal. Colloids Surf A：Physicochem. Eng Asp，1997，123-124：587～591

[13] Braun P V, Stupp S I. CdS Mineralization of Hexagonal, Lamellar and Cubic Lyotropic Liquid Crystals. Mater Res Bull, 1999, 34(3): 463～469
[14] Braun P V, Osenar P, Tohver V, Kennedy S B, Stupp S L. Nanostructure Templating in Inorganic Solids with Organic Otropic Liquid Crystals. J Am Chem Soc, 1999, 121(32): 7302～7309
[15] Huang L, Wang H, Wang Z, Mitra A, Zhao D, Yan Y. Cuprite nanowires by electrodeposition from lyotropic reverse hexagonal liquid crystalline phase. Chem Mater, 2002, 14(2): 876～880
[16] Huang L, Wang H, Wang Z, Mitra A, Bozhilov K N, Yan Y. Nanowire arrays electrodeposited from liquid crystalline phases. Adv Mater, 2002, 14(1): 61～64
[17] Huang L, Wang Z, Wang H, Cheng X, Mitra A, Yan Y. Polyaniline Nanowires by Electro-polymerization from Liquid Crystalline Phases. J Mater Chem, 2002, 12(2): 388～391
[18] Ding J H, Gin D L. Catalytic Pd Nanoparticles Synthesized Using a Lyotropic Liquid Crystal Polymer Template. Chem Mater, 2000, 12(1): 22～24
[19] Gray D H, Gin D L. Polymerizable Lyotropic Liquid Crystals Containing Transition-metal Ions as Building Blocks for Nanostructured Polymers and Composites. Chem Mater, 1998, 10(7): 1827～1832
[20] 齐利民，马季铭. 超分子模板法合成具有复杂形态的无机材料. 化学通报，1997，5:1～7
[21] 张冬柏，齐利民，程虎民，马季铭. 液晶模板法制备 Au 纳米线. 高等学校化学学报，2003，24(12): 2143～2146
[22] Qi L M, Gao Y Y, Ma J M. Synthesis of Ribbons of Silver Nanoparticles in Lamellar Liquid Crystals. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, 1999, 157(1-3): 285～294
[23] 赵继宽，陈晓，隋震鸣，朱宝林，许丽梅，杨春杰. 用溶致液晶模板合成与组装纳米材料. 化学进展，2003，15(6): 451～455
[24] Fabre P, Casafrande C, Veyssie M. Ferrosmectics: A New Magnetic and Mesomorphic Phase. Phys Rev Lett, 1990, 64(5): 539～542
[25] Quillier C, Fabre P, Cabuil V. Doping of Lyotropic Smectics with Nonmagnetic Particles: Comparison with Ferrosmectics. J Phys Chem, 1993, 97(2): 287～289
[26] Ponsinet V, Fabre P, Veyssie M, Auvray L. A Small-Angle Neutron Scattering Study of the Ferrosmectic. J Phys II France, 1993, 3: 1021～1039
[27] Quillier C, Fabre P, Cabuil V. Doping of Lyotropic Smectics with Nonmagnetic Particles: Comparison with Ferrosmectics. J Phys Chem, 1993, 97(2): 287～289
[28] Ramos L, Fabre P, Ober R. Existence, stability and structure of a hexagonal phase doped with nanoparticles. Eur Phys J B, 1998, 1: 319～326
[29] Ramos L, Fabre P, Dubois E. Compatibiliy Between Sokid Particles and a Lamellar Phase: a Crucial role of the Membrane Interactions. J Phys Chem, 1996, 100: 4533～4537
[30] Quillier C, Ponsinet V, Cabuil V. Magnetically Doped Hexagonal Lyotropic Phases. J Phys Chem, 1994, 98(14): 3566～3569
[31] Ramos L, Fabre P. Langmuir, 1997, 13: 682～686
[32] Firestone M A, Williams D E, Seifert S, Csencsits R. Nanoparticle Arrays Formed by Spatial Compartmentalization in a Complex Fluid. Nano Lett, 2001, 1(3): 129～135
[33] Wang W, Efrima S, Regev O. Directing Silver Nanoparticles into Colloid-Surfactant Lyotropic Lamellar Systems. S Phys Chem B, 1999, 103(27): 5613～5621
[34] Eiser E, Bouchama F, Thathagar M B, Rothenberg G. Trapping Metal Nanoclusters in "Soap and Water" Soft Crystals. Chemphyschem, 2003, 4: 526～528
[35] Bouchama F, Thathagar M B, Rothenberg G, Turkenburg D H, Eiser E. Self-Assembly of a Hexagonal Phase of Wormlike Micelles Containing Metal Nanoclusters. Langmuir, 2004, 20(2):

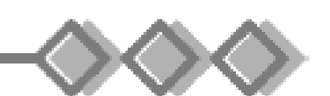
477～483
[36] 隋震铭.溶致液晶模板法组装无机/有机纳米杂合体.山东大学博士学位论文.2006
[37] a. Stewart G T. Mol Cryst Lig Cryst,1966,1：563
b. Chapman D. Biological Membranes. New York：Academic Press,1968
[38] 欧阳钟灿.从液晶显示到液晶生物膜理论：软凝聚态物理在交叉学科发展中的创新机遇.物理,1999,28(1)
[39] 谢毓章,刘寄星,欧阳钟灿.生物膜泡曲面弹性理论.上海：上海科学技术出版社,2003
[40] Komura S,Ou Yang Z C . Phys Rev Lett,1998,81：473
[41] 梁文平.日用化学工业,1999,1：7～11
[42] Carr M G, Corish J,Coorigan O I. Int J Pharm,1997,157(1)：35～42
[43] Osborne, David W,et al. Int J Pharm Adv,1995,1(1)：38～45
[44] Walden P. Uberdie molekulargrosse and elektrische leitahigkeit einiger gesehmolzenen salze. Bull Acad Imp Sci(St Petersburg),1914：405～422
[45] Welton T. Room-temperature ionic liquids：Solvents for synthesis and catalysis. Chem Rev,1999,99(8)：2071～2084
[46] Wang P, Zakeeruddion S M,Comte P,Exnar I,Gratze M. Gelation of ionic liquid-basic electrolytes with silica nanopartieles for quasi-solid state dye-sensitized solar cells. J Am Chem Soc,2003,125(5)：1166～1167
[47] Tollner K, Popovitz B R,Lahau M,Milstein D. Impact of molecular order in Langmuir-Blodgett films on eatalysis. Science,1997,278(5346)：2110～2102
[48] Bradley A E, Hardacre C,Holbrey J D,Johaston S,McMath E J,Nieuwenhuyzen M. Small-angle X-rays cattering studies of liquid crystalline 1-alky-3-methylimidazolium salts. Chem Mater, 2002,14(2)：629～635
[49] Zhang G D, Chen X,Zhao Y R,Xie Y Z,Qiu H Y. Effects of alcohols and counterions on the phase behavior of 1-ctyl-3-methylimidazolium chloride aqueous solution. J Phys Chem B,2007,111(40)：11708～11713
[50] Firestone M A,Dzielaw J A,ZapoI P,Curtiss L A,Seifert S,Dietz M L. Lyotropic liquid-erystalline gel formation in a room-temperature ionicliquid. Langmuir,2002,18(20)：7258～7260
[51] Firestone M A,Riekert P G,Seifert S,Dietz M L. Anion effects on ionogel formation in *N*,*N*-dialkylimidazolium-based ionic liquids. Inorganica Chimica Acta,2004. 357(13)：3991～3998
[52] Inoue T,Dong B, Zheng L Q. Phase behavior of binary mixture of 1-dodecyl-3-Methylimidazolium bromide and water revealed by differential scanning calorimetry and polarized optical microscopy. J Colloid Interface Sci,2007,307(2)：578～581
[53] Zhang G D,Chen X,Xie Y Z,Zhao Y R,Qiu H Y. Lyotropic liquid crystalline phases in ternary system of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride/1-decanol/water. J Colloid Interiface Sci,2007,315(2)：601～606
[54] Zhang J,Dong B,Zheng L,Li N,Li X. Lyotropic liquid crystalline phases formed in ternary mixtures of 1-cetyl-3-methylimidazolium bromide/*p*-xylene/water：ASAXS,POM,and rheology study. Journal of Colloid and Interface Science,2008,321：159～165
[55] 田晓红,蒋青,谢明贵.化学研究与应用,2002,14(2)：119～122
[56] Kloetstra K R,Van B H. J Chem Soc Chem Commun,1995：1005～1006
[57] Douglas L G,Hai D,David H G,et al. Polym Prepr,1998,2：529～530
[58] Ramesh V,Labes M M. Mol Cryst Liq Cryst,1987,152：57～73
[59] 李彦,张庆敏,黄福志等.大学化学,2000,15(1)：5～91
[60] Bommarius A S,Voss H. Biotechnol Conf,1992,5(B)：517～523

[61] Shinkai S,Nakamura S,Tachiki S,et al. J Am Chem Soc,1985,107：3363～3365
[62] Fendler J H. Acc Chem Soc,1976,9：153
[63] 石梅,陈惠琴. 沈阳化工,1993,5：15～191
[64] 刘方,高正松,缪鑫才. 精细化工,2000,17(12)：696～6991
[65] 宋照斌,宋启煌. 精细化工,2000,17(12)：700～7031
[66] 李干佐,隋华,朱卫忠. 日用化学工业,1999,1：24～261
[67] 张晋. 类脂立方液晶及咪唑类离子液晶的研究. 山东大学博士论文. 2008
[68] Vander Beek D,Lekkerkerker H N W. Nematie ordering vs gelation in suspensions of charged platelets. Euro Phys Lett,2003,61(5)：702～707
[69] Vander Beek D,Lekkerkerker H N W. Liquid crystal phases of charged colloid platelets. Langmuir,2004,20(20)：8582～8586
[70] Hyde S T,Andersson S,Eriesson B,Larsson K. A cubic structure consisting of a lipid bilayer forming an infinite periodic minimal surface of the gyroid type in the glycerol monooleat water system. Z Kristallogr,1984,168：213～219
[71] Briggs J,Chung H,Caffrey M. The temperature-composition phase diagram and mesophase structure characterization of the monoolein/water system. J Phys Ⅱ France,1996,6(5)：723～751
[72] Engstrom S,Norden T P,Nyquist H. Cubic phases for studies of drug partition into lipid bilayers. Eur J Pharm Sci,1999,8(4)：243～245
[73] Eriesson B,Eriksson P O,Loefrofh J E,Engstrom S,Ferring A B,Malmoe S. Cubic phases as delivery systems for peptide drugs. ACS Symp Ser(Polym. Drugs Drug Deliv Syst),1991,469(2)：251～265
[74] Wyatt D M,Dorsehel D. A cubic-phase delivery system composed of glyeeryl monooleate and water for sustained release of water-soluble drugs. Pharm Technol,1992,16(10)：116～130
[75] Kim J S,Kim H K,Chung H,Sohn Y T,Kwon I C,Jeong S Y. Drug formulation that form a dispersed cubic phased when mixed with water. Proc Int Symp Control Rel Bioact Mater,2000,27：8123～8127
[76] Esposito E,Carotta V,Seabbia A,Trombelli L,D'Antona P,Menegatti E,Nastruzzi C. Comparative analysis of tetracyeline-containing dental gels：poloxamer-and mono-glyceride-based formulations. Int J Pharm,1996,42(1)：9～23
[77] Lindell K,Enghlom J,Jonstroemer M,Carlsson A,Engstroem S. Influence of a charged phospholipid on the release pattern of timolol maleate from cubic liquid crystal line phases. Pro Colloid Polym Sci,1998,108：111～118
[78] Sadhale Y,Shah J C. Glyeeril monooleate cubie phase gel as chemieal stability enhaneer of cefatolin and cefuroxime. Pharm Dev Technl,1998,3(4)：549～556
[79] Engstrom S,Engstrom L. Phase behaviour of the lidocajne-monoolein-water system. Int J Phann,1992,79(1-3)：113～122
[80] Chang C M,Bodmeier R. Binding of drugs to monoglyceride-based drug delivery systems. Int J Pharm,1997,147(2)：135～142
[81] Geraghty P B,Attwood D,Collett J H,Dandiker Y. In vitro release of some antimusearinie drugs from monoolein/water lyotropic liquid crystalline gels. Pharm Res,1996,13(10)：1265～1271
[82] Norling T,Landing P,Engstrom S,Larsson K,Krog N,Nissen S S. Formulation of a drug delivery system based on a mixture of monoglyeerides and triglycerides for use in the treatment of peiodonatal disease. J Clin Periodontol,1992,19(10)：687～692
[83] Burrows R,Collett J H,Attwood D. The release of drugs from monoglyceridese-water liquid Crystalline phases. Int J pharm,1994,111(3)：283～293
[84] Leslie S B,Puvvada S,Ratna B R,Rudolph A S. Encapsulation of hemoglobin in a bicontinuous cubic

phase liquid. Biochim Biophys Acta，1996，1285(2)：246～254
[85] Sadhale Y，Shah J C. Stabilization of insulin against agitation-induced aggregation by the GMO cubic Phase gel. Int J Pharm，1999，191(1)：51～64
[86] Sadhale Y，Shah J C. Biological activity of insulin in GMO gels and the effect of agitation. Int J Pharm，1999，191(1)：65～74
[87] Chung H，Kim J，Um J Y，Kwon I C，Jeong S Y. Self-assembled"nanocubicle"as a carrier for peroral insulin delivery. Diabetologia，2002，45(3)：448～451
[88] Luk Y Y，Jang C H，Cheng L L，Israel B A，Abbott N L. Influence of lyotropic liquid erystals on the ability of antibodies to bind to surface-immobilized antigens. Chem. Mater，2005，17(19)：4774～4782



第 6 章



盘 状 液 晶

早在 1960 年，就有人在重石油沥青的裂解过程中观察到了某些盘状液晶的特性[1]。1970 年人们从理论上推测了盘状液晶的存在。1977 年，Chandrasekhar[2] 等首次报道了盘状液晶分子的合成与表征。此后，许多人进一步合成了其他各类盘状液晶，到目前为止已有 1000 多种此类化合物。随着进一步研究，人们对盘状液晶分子的结构和特性的了解也越来越深入。有人将盘状介晶结构引入聚合物的主链或侧链，发现仍保持了其独特的电、磁特性。近年来，发现某些生物体内的糖类似物也为盘状液晶。由于盘状液晶分子具有形状特异的结构，其结构与性质之间关系的揭示有助于更深入地认识它的本质，丰富液晶的内容。所以，对盘状液晶的研究具有理论和实际双重意义。

6.1　盘状液晶的分子结构

盘状液晶分子结构一般包括两部分：核心单元和长且柔的侧链。核心单元可以各式各样，到目前为止主要有苯及芳香核、酞菁核、有机金属络合物等几类。侧链多为脂肪族长链。

由于盘状液晶与棒状液晶态存在着许多差别，人们习惯上，将盘状液晶单独分类，并冠以“Discotic”一词中的字头 D 以示区别。盘状液晶分子倾向于沿分子平均平面的法线彼此平行相叠排列，无序的侧链对盘状分子介晶相结构的形成起着关键作用。盘状分子的特殊形状决定了所形成液晶相的两种基本类型：向列相和柱状相（见图 6.1）。

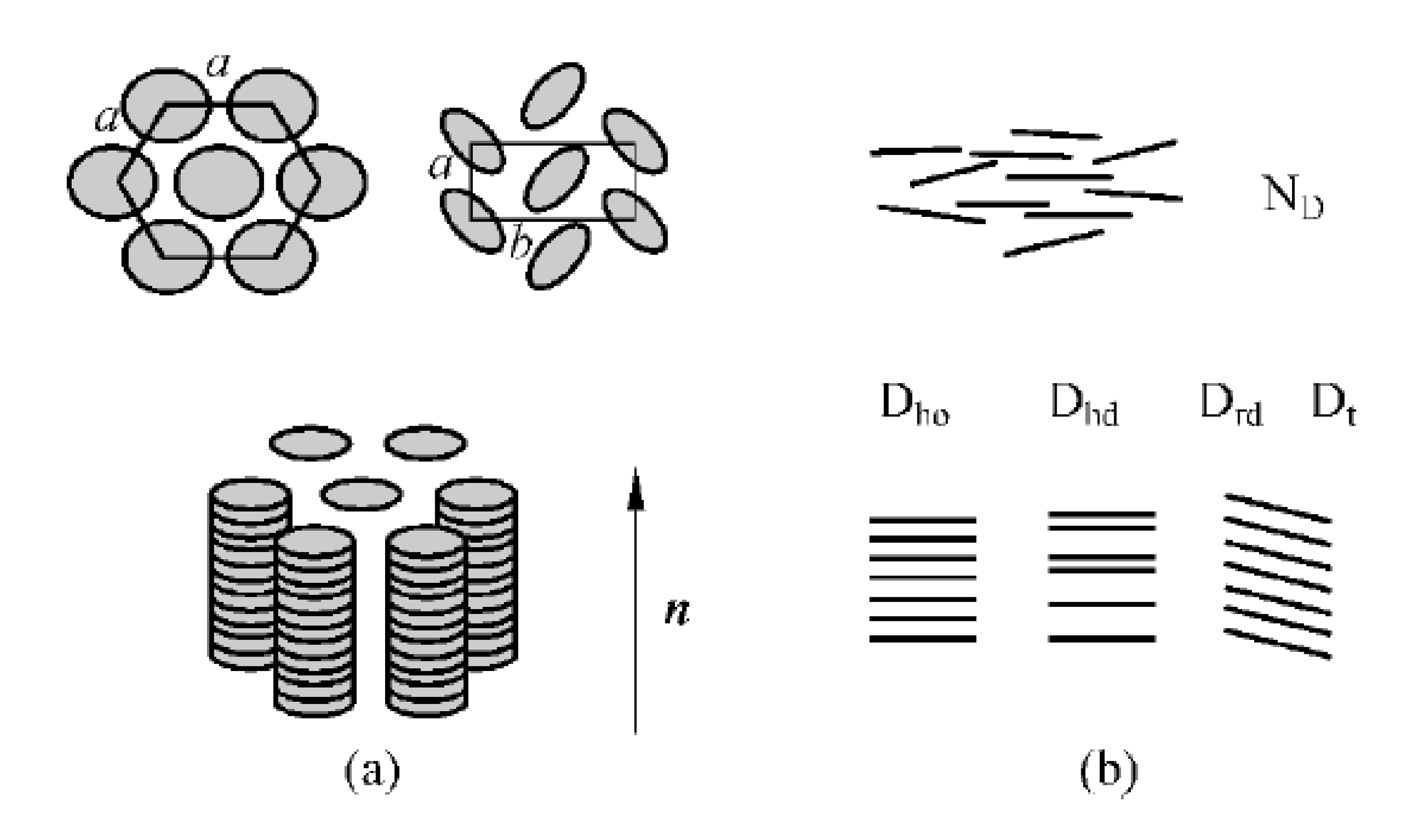


图 6.1　盘状液晶相的结构

(a) 是柱状相的二维点阵的平面图：圆表示分子平面与柱轴垂直，椭圆表示分子平面与柱轴倾斜；(b) 是不同盘状相中分子排列的有序性，线段表示分子平面：D_{ho}代表六方柱状相，排列有序，D_{hd}代表六方柱状相，排列无序，D_{rd}代表矩形柱状相，D_t 代表倾斜柱状相。

6.1.1　向列相

最简单的盘状液晶相是向列相，它是与普通棒状分子向列相一样的各向异性流体。利用偏光显微镜所看到的向列相(N_D)的纹理和棒状液晶向列相(N)的一模一样，但是 N_D 相和棒状液晶向列相完全不同而且不相容。N_D 相如同棒状向列相是具有最低规则性的液晶相和具有最小黏度。在 N_D 相中，盘状分子质心不具有位置有序性，分子的法线倾向于沿某一空间方向(指向矢)排列，并可以用一个序参数来考察分子相互平行排列的倾向。N_D 相也可以存在手征性结构，即 N_D^* 相[3,4]，这种特殊的盘状液晶向列相类似于一般的胆甾相。在一些体系中，随温度变化，N_D 相可以出现在柱状相温度之上或之下，出现重入现象[5]，这可能是发生了与棒状液晶的重入行为类似的分子结合。

6.1.2　柱状相

盘状分子体系中与棒状分子的近晶相对应的是柱状相。柱状相的特征是盘状液晶分子相叠形成一束束的分子柱，而这些柱又共同堆积成二维点阵。在柱内，分子的位置有短程或长程序。迄今发现的所有柱状相可以用柱内分子堆积的有序(o)或无序(d)两种情况，以及柱堆积的二维点阵的对称性来表征，见表 6.1。所有的柱状相都用字母 D 来标记。

表 6.1　不同盘状液晶柱状相的结构特点

D_{ho}	六角柱状相，柱内分子堆积有序	D_{rd}	矩形柱状相，柱内分子堆积有序
D_{hd}	六角柱状相，柱内分子堆积无序	D_{obd}	倾斜柱状相，柱内分子堆积无序

图 6.1 表示六角柱状相的分子排列(D_h)。分子晶格中相邻的两个分子的距离(分别为 a 和 b)，不论在什么方向都相同(即 $a=b$)。因为组成分子在三个方向上长程有序，所以 D_{ho} 最好把它看做不规则的晶体中间相。而 D_{hd} 在柱内的分子呈不规则排列，可以看做真实液晶。

在所有矩形点阵的柱相中，光学观察表明分子平面与柱轴倾斜，它们的空间群表示中包含了相邻柱的倾斜矢量的相对取向。图 6.1 说明矩形柱状相(D_r)的分子排列，到目前为止在矩形相中只有分子排列呈不规则的 D_{rd} 相被鉴定出来。晶格中相邻分子的距离有方向性(即 $a\neq b$)。所有的已知柱状相的结构特点归纳在表 6.1 中。

以上讨论的盘状分子液晶相的符号均采用目前人们普遍使用的 Destrade[6] 等提出的符号系统。实际上，在盘状分子液晶相的研究初期还一度流行过另一套符号系统，由 Billard[7] 提出。在 Billard 的盘状液晶标记系统中，他模仿棒状分子近晶相的符号原则，根据不同相的发现顺序采用字母顺序标记，表 6.2 列出了这两种系统的对应关系。

表 6.2　不同盘状液晶相的标记符号

Destrade 系统		Billard 系统
D_{hd}	六角无序盘状液晶相	D_A
D_{rd}	矩形无序盘状液晶相	D_B
D_{ho}	六角无序盘状液晶相	D_C
…	……	…

续表

Destrade 系统		Billard 系统
D_t	倾斜柱状相	D_L
N_D	盘状向列相	D_F
N_D^*	旋转盘状向列相	…

6.2 盘状液晶的种类、结构与性质的关系

Destrade[8]曾根据液晶相态对盘状液晶进行分类，而 Chandrasekhar[2]认为应该以介晶相的分子结构作为分类标准。虽然许多人倾向于前者，但大都觉得盘状液晶的研究仍处于发展之中，目前尚难确定一种标准来加以区分。本章将依据形成盘状液晶分子的刚性中心(硬核)的性质归纳为五大类[9,10]。

6.2.1 苯及芳香核为刚性中心

这类盘状液晶分子以苯及芳香核为刚性中心，通过酯类、醚类、烷烃类等连接脂肪族长尾链，典型的有下列几种类型。

1. 均六取代苯的羧酸酯类[2,11]

当 R—$=C_nH_{2n+1}$—时，液晶相变温度列于表 6.3。这类液晶是发现最早的盘状液晶[11]，它具有 D_{hd} 相。

表 6.3 均六苯酚羧酸酯的相变温度 ℃

n	C_2		C_1		D		I
5	•	75.5	•	94.5			
6			•	81.2	•	87.0	•
7			•	79.8	•	83.4	•
8			•	80.4	•	(76.6)	•
9	•	50.5					

说明：C 表示晶体；D 表示盘状液晶；I 表示各向同性；n 表示 R 中碳原子数目。

如果把中央苯环的取代基改为中等长度的烷氧基苯(见图 6.2),也形成 D_{hd} 液晶相。由于有六个苯环直接与中央苯环构成了具有高度共轭的核心,因此,该化合物比前一个介晶相稳定温度要高得多。可是因为空间阻碍效应,附着的苯环会重叠,结果使核心变厚并降低了形成介晶相的倾向。

C 68.0　D_{hd} 97.0　I

图 6.2　六烷氧基苯取代的苯环体系

2. 六取代苯并菲类[12,13]

六取代苯并菲化合物,当 R—$=C_nH_{2n+1}$—COO—、$C_nH_{2n+1}O$—、C_nH_{2n+1}—C_6H_4—COO—、$C_nH_{2n+1}O$—C_6H_4—COO—、C_9H_{19}—C_6H_{10}—COO—等时,均可呈现盘状液晶相。如当 R=$C_nH_{2n+1}O$—时,相变温度和 n 的变化关系列于表 6.4。

表 6.4　六烷氧基苯并菲的醚类化合物的相变温度　℃

n	C		D		I
4	•	88.6	•	145.6	•
6	•	68	•	97	•
11	•	54	•	66	•

说明:C 表示晶体;D 表示盘状液晶;I 表示各向同性。

当 R—$=C_nH_{2n+1}$—COO—时(见图 6.3),比单纯的烷氧取代物(见表 6.4)的介晶相稳定性高些,但前者呈现 D_{rd} 相。当 R—$=C_nH_{2n+1}O$—C_6H_4—COO—时,具有非常大的核心单元,而且借着 6 个酯苯环展开。因此,化合物 1(见表 6.5)的介晶相温度范围比具有六个简单酯链的苯并菲化合物(见图 6.3)要大得多。

C 66.0 D_{rd} 126.0 I

图 6.3 酯取代苯并菲化合物的相变温度(℃)

表 6.5 苯并菲某些取代物的相转变温度 ℃

化合物	A	B	X	Y	相 变 温 度
1	H	H	H	H	C 142 D_{rd} 191 N_D 212 I
2	CH_3	H	H	H	C 102 D_{hd} 127 N_D 192 I
3	H	H	CH_3	H	C 107 N_D 162 I
4	CH_3	CH_3	H	H	C 157 D_{hd} 167 N_D 182 I
5	H	H	CH_3	CH_3	C 108 N_D 134 I

化合物 1 在低温呈现矩形柱状相(D_r),在高温呈现 N_D 相。N_D 相来自化合物 1 巨大的核心单元,由此可支持高温的介晶相。可是来自庞大周边部分的旋转所生成的空间效应会破坏柱状堆积,结果产生了较低规则性的 N_D 相。空间效应对介晶相的影响可借周边基团(化合物 2～5)中甲基取代基加以讨论。在外部核心位置的甲基很容易被容纳,虽然多余的分子宽度会破坏柱状堆积,但空间填充效应会强化盘状物与盘状物间的吸引力。因此,化合物 2 呈现 D_{hd} 相,而且靠着使用第二个甲基(化合物 4)强化了 D_{hd} 相的稳定性,因为围绕核心的空间比较充实。在拥挤的内部核心位置中的甲基使周边基团离开平面,可显著地使核心

变厚，严重地破坏盘状物间的吸引力，因此柱状相完全消失，留下一个盘状向列相。在内部核心位置的第二个甲基（化合物 5）会引起进一步的破坏，结果造成 N_D 相稳定性的降低。

上述盘状液晶例子说明，具有低熔点而只呈现 N_D 相的材料并不存在。在棒状液晶体系中向列相具有广泛的用途，而盘状液晶的情况就很不同了。这完全是由盘状液晶特定的分子结构决定的，盘形分子有利柱状堆积，形成柱状相，而不利于向列相的形成。但是，借助乙炔把周边基团与核心单元连接起来所形成的盘状液晶很特别，它具有低熔点、呈现 N_D 相、通常没有柱状相。图 6.4 的化合物是用六个乙炔将烷基苯连到苯核心上，由于乙炔连接可消除苯环间的空间交互作用，而且允许苯环间彼此作 90°扭转，就可防止分子聚集成柱状。

C 98.2　N_D 131.2　I

图 6.4　6 个烷基苯用炔键与苯环相连形成的体系

另外，乙炔键具有很高的极化能力，当这些分子面对面接近时，会产生明显的排斥作用。所以，迫使这些分子只能彼此滑动，无法产生柱状相，却会演变成 N_D 相。

图 6.5 的化合物除中央三苯环核心较大外，均与图 6.4 的化合物相似，因此熔点和 N_D 相转变点的温度较高。可是如果乙炔链连接的是萘（图 6.6），情况就大不同了。这种化合物的 N_D 相的稳定性较图 6.4 和图 6.5 的化合物稍低，这是由其核心不对称造成的。可是柱状相却在较高温度产生。这种奇怪的介晶相行为产生的原因，可能是在较高温时分子可克服排斥力而堆积成柱状。这种奇异的行为受结构的影响很大，只要稍微增加端基链长就会消除所有柱状介晶相。

3. 六取代基蒽酯[14]

图 6.7 中的化合物，当 R—＝$C_7H_{15}COO$—时，呈现较好的液晶行为。不过这也是不寻常的，因为分子结构并非十分接近盘状，它仍然呈现柱状介晶相。同样是由于核心基团具有很高极化能力的羰基结构，有利于分子间的吸引。

4. 四苯基二吡喃-4-烯烃类[15]

当 R—＝C_nH_{2n+1}—时，四苯基二吡喃类化合物的相变温度列于表 6.6。

C 121.3 N_D 131.2 I

图 6.5 6个烷基苯用炔键与苯并菲相连形成的体系

13

C 60.3 N_D 112.6 D_{rd} 136.6 D_{ho} 200 I

图 6.6 6个烷基苯用炔键与萘相连形成的体系

$R— = C_7H_{15}COO—$

C 107.5 (D 95) D 127.5 I

图 6.7 六取代基蒽酯

表 6.6　当 $R—=C_nH_{2n+1}—$时四苯基二吡喃类化合物的相变温度　℃

n	C_1		C_2		D		I
5	•	135	•	228	•		
9			53.5	•	•	71.5	•
12	•	40	•	96	•	147	•

说明：C 表示晶体；D 表示盘状液晶；I 表示各向同性。

尽管只有四个周边基团存在，表 6.6 中的化合物仍不寻常地在很大的温度范围内具有柱状介晶相，这里核心基团中的氧可能起了关键的作用，高极化能力的氧多少弥补了周边基团数量的不足。因为一般认为需要六或八个以上周边基团以构成足够大的平面核心，才能产生盘状介晶相。这是不多见的例外。

6.2.2　酞菁核为刚性中心

以酞菁核为刚性中心，与脂肪长链形成盘状液晶。由于酞菁核中间空腔可以络合金属离子，如 Zn^{2+}、Cu^{2+}、Pd^{2+} 等，形成含金属离子的盘状液晶分子。

这是一类功能型盘状液晶分子，因此引起人们的高度重视。表 6.7 所示的一类分子（$R—=C_nH_{2n+1}—$），当 $n \geqslant 8$ 时呈现出较宽范围的 D_{hd} 相，其相行为列于表中[16]。

6.2.3　有机金属络合物

自从 Giroud-Gquin 和 Billord[17~21]合成出第一个有机金属络合物盘状液晶分子以来，由于它具有不平常的电磁特性，现已成为盘状液晶的主要研究热点之一。

1. 1,3-二酮金属络合物类[22,23]

表 6.8 中所示的一类 1,3-二酮类化合物与铜络合后形成板状结构，并呈现盘状液晶相[23]。其相行为列于表中。

表 6.7 当 R—＝C_nH_{2n+1}—时，含硅酞氰类液晶相变温度 ℃

n	C		D_{hd}		I
8	•	59.2	•	84.0	•
10	•	58.2	•	87.3	•
12	•	58.8	•	93.6	•
14	•	55.4	•	107.2	•
16	•	56.2	•	89.3	•
18	•	56.7	•	86.3	•

表 6.8 1,3-二酮 Cu^{2+} 络合物类液晶相变温度 ℃

n	C		D		I
9	•	193	•	213	•
10	•	161	•	212	•
11	•	151	•	211	•
12	•	135	•	209	•
16	•	127	•	200	•
18	•	131	•	197	•

2. 络合型化合物[22,23,24~26]

通过亚胺基团(—CH ═N—)，1，3-二羰基基团(—CO—CH_2CO—)以及其他能够和金属离子(Ni^{2+}、Cu^{2+}、Vo^{2+}、Mo^{2+}等)相互络合而满足盘状液晶分子条件的化合物均可形成盘状液晶。例如，T. M. Swage研究小组利用半竹节型分子和[MoO_2(acac)$_2$]络合后得到了新型的盘状液晶分子[25]，其相变温度列于表 6.9 中，该盘状分子的可能排列方式见图 6.8。

表 6.9　半竹节型络合物的相变温度　℃

R— =H(CH_2)$_n$—
n = 8,10,12,14,16

n	C		D_h		I
8	•	135.1			
10	•	106.2	•	131.4	•
12	•	96.0	•	140.8	•
14	•	94.6	•	135.5	•
16	•	96.0	•	140.8	•

图 6.8　半竹节型络合物液晶分子在液晶态时可能的排列方式

3. 氮杂环类化合物[24,27]

含氮的杂环化合物或其与金属的络合物可形成盘状液晶，图 6.9 是一类氮杂环化合物，具有良好的盘状液晶性质[24]，其中 R— =$C_{12}H_{25}O$—C_6H_4—时的相变次序为 C 108 D_{hd} 140 I。其还原产物的 Ni^{2+} 的络合物的相变次序为：C 29 N_D 95 I。

卟啉化合物是一类含氮杂环的共轭化合物，其中环上的各原子处于同一平面内（见图 6.10）卟啉环中含有四个吡咯环，每两个吡咯环在 2 位与 5 位之间由一个次甲基桥连，在 5、10、15、20，位上也可键合四个取代苯基，形成四取代苯基卟啉。卟啉环中有交替的单键和双键，有 18 个 π 电子组成的共轭体系，具有芳香性。

$R—=H_{25}C_{12}O$—

图 6.9　氮杂环类化合物

R1、R2、R3、R4 为各种有机基团

图 6.10　卟啉的基本结构

卟啉分子，其周边有 12 个活性部位，可以连接各种不同结构的取代基以及改变卟啉的结构，另外沿金属卟啉分子轴上，下方可以连接两个取代基团。人们根据卟啉的类似于盘状分子的结构，设想是否可以通过改变卟啉周边的取代基而使卟啉分子具有液晶性质。这一想法已被实验结果证实。在卟啉分子的周边上连接柔性基团，使之成为对称性能良好的非极性分子，因而具有液晶性质。这类液晶一般为盘状液晶，少数直线型的为棒状液晶。

自从 1980 年 J. W. Goodby[28] 合成了第一个液晶卟啉以来，先后发现了一系列各种取代基的卟啉及其金属（如 Zn、Cu、Pd、Cd 等）络合物具有液晶性质[29~38]，其中有的液晶区间高达 170℃[29]。

6.2.4　无硬核刚性中心

1. 环己烷醇酯类[39]

这类分子以肌醇为母体，利用肌醇的全平伏式结构来满足盘状液晶的条件，从而开辟了又一条制备新型有趣的盘状液晶的新途径。如图 6.11 所示的一类高分子呈现了较宽的盘状液晶相。当 $R—=C_9H_{19}CO$—时，相变次序为 $C_2$151 $C_1$271 D176 I；当 $R—=C_5H_{11}CO$—时，相变次序为 g151 D164 I。

2. 新型碗状液晶分子[40]

图 6.12 是一类新型碗状液晶分子，该类化合物呈现倾斜的盘状相。

6.2.5　高分子盘状液晶

1983 年，Kreude Ringsdorf[41~43] 将盘状介晶单元作为侧链悬挂于聚硅烷链上，或者与脂肪族酰氯共缩聚，将盘状结构嵌入主链中，首次获得了盘状液晶高分子 A（见图 6.13）。

其后，又相继报道了聚酰胺、聚酯类的盘状液晶聚合物（B、C），这些聚合物不仅保持了高分子的特性，而且显示出盘状液晶分子特有的柱状相，具有优良的物理机械性能。实验中发现主链型盘状液晶高聚物拉伸为纤维后，柱状相垂直于拉伸方向；而侧链型盘状液晶高聚物拉伸为纤维后，柱状相平行于拉伸方向。

图 6.11　环己六醇的酯类液晶

图 6.12　碗状液晶分子

A

C

B

图 6.13　高分子盘状液晶

图 6.14 是盘状介晶单元作为侧链悬挂于聚硅烷链上的又一例子[44]。这类分子由于可以通过分子链间的相互作用而呈现有序的盘状液晶。其结构式见图 6.14。当 R—＝$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2$—时，相变次序为 C 59 S 168；当 R—＝$CH_3(CH_2)_4$—时，相变次序为 C 48 D_h 66 S 193 I；当 R—＝$CH_3(CH_2)_{11}$—时，相变次序为 C 40 D_h 191 I。

图 6.14　半竹节型高分子液晶

电子转移的给受体液晶高分子也属于这一类。利用含有富电子基团的化合物作为电子给体，利用含有缺电子基团的化合物作为电子受体，通过两者间的电荷相互作用，不仅可以使原来不是液晶的两种给受体通过复合后具有液晶性，也可以改变两者的液晶行为，扩展液晶的相变范围，或使液晶相的有序性增高[45]。在这一类电荷转移复合物[36]中，电子受体嵌入盘状的电子给体化合物所形成的柱状结构中，两种物质相互作用的结果，决定了核核间的相互作用并影响介晶范围。图 6.15 为组装示意图。

R— = $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$—

G 30 I

图 6.15　含三苯基的聚甲基丙烯酸酯与 TNF 衍生物复合得到的盘状液晶

电子给予体是含三苯基的聚甲基丙烯酸酯，电子受体是芴酮衍生物。三苯基聚甲基丙烯酸酯是盘状的聚合物，但不是液晶，熔点 30℃。但如果聚合物与 TNF 的比例是 3∶1 时，二者共混，由电子转移产生的聚合体就是液晶，其熔点 50℃，清亮点 170℃。相态属于向列相-柱状相。不同的聚合物或二者不同的配比，得出的结果不同。

6.3　盘状液晶的合成

近年来，盘状液晶的研究得到了飞速的发展。现已合成了 50 多类、共 3300 多种盘状液晶化合物。其中基于苯并菲的盘状液晶更是人们研究的热点，因为这类化合物合成简单，物性稳定，相变区间宽。它们的分子结构以苯并菲为刚性中心核，常常在 2、3、6、7、10、11 位置上带有 6 个相同或不同的柔性侧链。

关于苯并菲盘状液晶的合成，唐久进、安忠维等人在《对称型苯并菲盘状液晶研究进展》[47]，毛华香、何志群等人在《含柔性侧链苯并菲衍生物合成研究的进展》[48]两篇综述性文章中有了很详尽的报告。这里就不再重复，仅举若干例子说明盘状液晶合成的概况。

6.3.1　对烷氧基苯基苯并卟啉的合成

苯并卟啉是一类在结构上类似于酞菁的特殊的卟啉化合物，具有酞菁和卟啉双重性质。苯并卟啉具有良好的光存储性能和一些其他特殊性质，是很有潜在价值的新材料[49]。

合成对烷氧基苯基苯并卟啉的通常做法是先由对羟基苯乙酸锌与邻苯二甲酰亚胺反应生成四对羟基苯基苯并卟啉，然后再与卤代烷反应制得。但这种方法合成的苯并卟啉，因 *meso* 位取代基的数目和位置的不同可得到多种苯并卟啉，由此连接烷氧基链得到种类更多的烷氧基苯并卟啉，造成提纯上的很大困难。这可能是因为羟基氢与卤代烷反应时，由空间位阻给合成带来的问题，导致产率降低。王杏乔等[50]采用“先接链后合环”的办法，也就是先合成对烷氧基苯乙酸锌，然后再与邻苯二甲酰亚胺反应，得到对烷氧基苯基苯并卟啉。该反应置于密闭体系中，以避免因邻苯二甲酰亚胺易于升华而造成损失。其反应方程如下：

$$\left(CH_2COO\text{-}C_6H_4\text{-}O(CH_2)_{15}CH_3\right)_2Zn + \text{邻苯二甲酰亚胺} \xrightarrow{340℃} \text{Zn 苯并卟啉 (R1, R2, R3, R4)}$$

其中，R1、R2、R3、R4 可以是直链烷烃、苯基醚类或氢。四个支链可相同也可以不同。

6.3.2　含二茂铁结构单元的苯并菲盘状液晶的合成

二茂铁因其结构独特，具有良好的热稳定性和优良的理化性质，在材料学研究领域中备受青睐[51~53]。近年来，人们对金属有机液晶和盘状液晶发生了兴趣[54~56]，并希望将二茂铁结构引入苯并菲盘状结构中。赵可清等[57]在分子设计上采用新的思路，成功地合成了含二茂铁结构单元的苯并菲盘状液晶（见图 6.16）。

赵可清报道的合成路线有两个。一是以邻苯二酚为原料，经醚化、碘代、Pd (0) 催化的

Ullmann 反应合成 3,3′,4,4′- 四己氧基联苯。$FeCl_3$ 氧化联苯与邻苯二醚形成 2-甲氧-3,6,7,10,11-五己氧基苯并菲。PPh_3-Li 在 THF 中脱甲氧基苯并菲中的甲基得到 2-羟基-3,6,7,10,11-五己氧基苯并菲。羟基苯并菲与二茂铁甲酸在 DCC-DMAP 作用下反应合成了目标化合物二茂铁-苯并菲盘状化合物 Fc-CO_2-TP$(OC_6H_{13})_5$(Fc 代表二茂铁,TP 代表苯并菲)。

合成路线二是采用"一锅法"合成 2-羟基-3,6,7,10,11-五烷氧基苯并菲。该合成路线短,但选择性低,副产物较多。通过柱层析分离可以得到产率约 20%的羟基苯并菲。

通过热台偏光显微镜(POM)和差示扫描量热仪(DSC)对含二茂铁基的苯并菲盘状化合物介晶性进行了研究。结果显示,这些化合物都具有无序的柱状介晶相。由于二茂铁基的空间体积较大,不利于盘状分子的有序排列。因而化合物的熔点、清亮点较低,有较窄的介晶相温度范围。随着苯并菲柔链碳原子数 n 增加,化合物的熔点逐渐降低。$n=7\sim9$,化合物呈室温柱状介晶相。

图 6.16 二茂铁基苯并菲盘状液晶的合成路线

图中,Fc 代表二茂铁,DCC 为 N,N-二环己基碳二亚胺,DMAP 为 4-二甲胺基吡啶,PPh_3 为三苯基磷,均为有机反应催化剂。

$R—=C_4H_7—, C_5H_{11}—, C_6H_{13}—, C_7H_{15}—, C_8H_{17}—$

图 6.16 （续）

6.4　盘状液晶的应用

6.4.1　有机光电子材料

盘状液晶分子往往具有有电子给体、电子受体，容易自组装成柱状相结构，因其柱状体内相邻体系间的重叠较小，导致电荷载体的低流动性，因而，可望成为一类新型的有机半导体材料[58~60]或有机光导体材料[61]。分子器件是指在分子水平上由光子、电子或离子操控的器件。在分子器件中，盘状液晶可以作为分子导线、分子开关、超分子天线、光控制输入输出器、光电子闸门、卟啉光能转化器、癌治疗荧光探针和生物传感器等。

一般来说，较好的有机单晶材料电子迁移率可达 0.1～$1cm^{-1}\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$，但需要较为苛刻的加工技术且价格昂贵，限制了它们在器件中的应用。目前应用的电导材料，多为非晶或多

晶或是微晶与非晶的混合结构，缺陷较多，载流子迁移率多在 10^{-6}～10^{-5} $cm^{-1}\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$之间。盘状液晶柱状相中载流子迁移率接近于单晶的水平，是理想的传输材料，且比单晶易于加工。1994 年，D. Adam 和 H. Ringsdorf 报道了六烷基硫醚苯并菲优异的光导性[61]，它能自组装形成螺旋柱状相，其载流子迁移率可达 0.1$cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$。除了有机单晶之外，这是迁移率最高的有机体系，因而具有潜在的应用前景。Chirst[62]等探索将小分子和聚合物的苯并菲液晶作为有机发光二极管的空穴注入和传导材料，已证明苯并菲液晶有助于降低激发起始电压，当然真正应用于光电二极管还需要进一步的研究。从盘状液晶所开发的新型有机光电子材料之所以能够激发人们极大的研究热情，也正是因为它与传统的无机半导体材料相比，具有节能、环境友好等无法比拟的优点，实现了光电子材料从“硬”(rigid)到“软”(soft)的决定性转变[63]。有机光电子材料与无机半导体材料性能比较，见表 6.10。

表 6.10 有机光电子材料与无机半导体材料的特性比较

有机光电子材料	无机半导体材料
柔软、灵活	刚性、坚硬
在化学键稳定的范围内，低温处理	高温处理
节能	能耗大
适中的容量和合理的高速，适合实际应用	大容量和超高速
环境友好，支持技术可持续发展	因资源和环境问题阻碍了高新技术发展

6.4.2 纳米材料

在过去 20 年间，纳米材料因其潜在的工业应用价值得到了巨大的发展。当某些材料的尺寸降到纳米尺度范围时，其性质将发生急剧变化。例如，金的电导率非常高($4.3\times10^7\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)，而 1～2nm 的金纳米颗粒就只是半导体了(电导率 $1.4\times10^{-3}\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)。盘状液晶超分子与纳米颗粒的结合将产生具有纳米性质又有自组装的液晶特性的材料，这将是很有用途的新材料。

1. 金纳米颗粒嵌入盘状液晶体系

金纳米颗粒是最稳定的金属纳米颗粒。它有许多迷人的性质，例如，自组装，单个颗粒的行为、大小，相关的电、磁和光的性质。它作为催化剂，以及在纳米技术领域有广泛应用。单层保护的金纳米颗粒在各种化学反应中可以作为简单有机材料看待。带液晶性质的金属纳米簇，可以引进自组装能力；靠外部刺激聚集起来的形态的可逆控制，无疑将形成它的功能化纳米材料。而这项工作的基本任务是把金纳米颗粒嵌入液晶系统中去。

Sandeep Kumar[64]制备了 4 种类型的单层保护的金纳米颗粒(见图 6.17)：(a)烷基硫代保护的金纳米颗粒；(b)烷基硫代和盘状混合的单层保护的金纳米颗粒；(c)金纳米颗粒全部用苯并菲金纳米颗粒覆盖；(d)烷氧基联苯氰覆盖的金纳米颗粒。这些金纳米颗粒是在适当的硫代物存在下，采用还原的金盐制备的。配合物交换反应被用于制备混合单层保护的金纳米颗粒。带盘状液晶的金纳米颗粒的二元混合物是在二氯甲烷中由两种化合物混合而成的，然后除去溶剂并在真空中干燥。

利用 POM、DSC 和小角 X 射线衍射可以判定金纳米颗粒是否嵌入液晶体系。金纳米

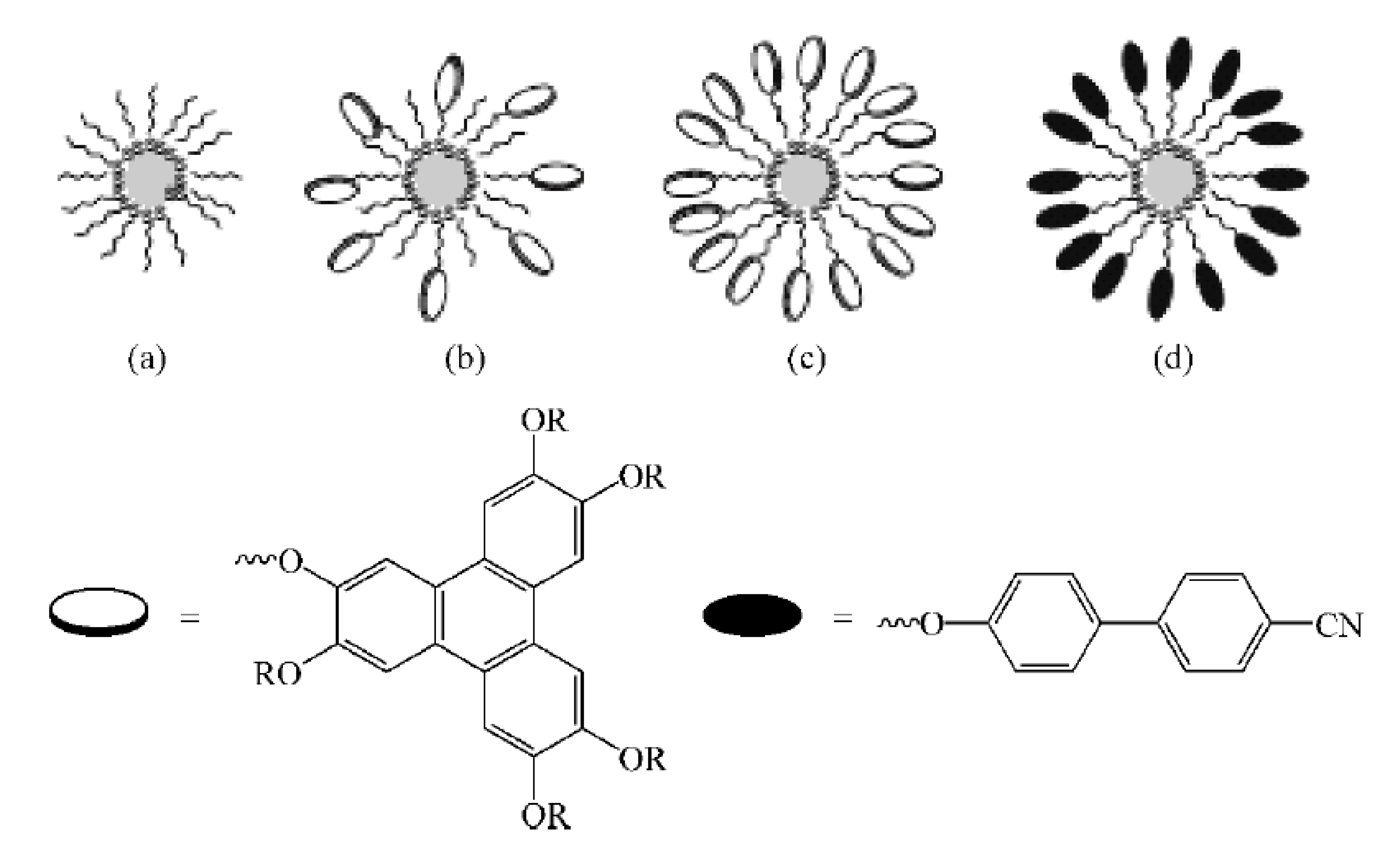


图 6.17 单层保护的金纳米颗粒示意图

颗粒嵌入盘状液晶体系的尝试是有实际意义的。例如,在苯并菲的盘状液晶中存在金纳米颗粒并不影响它们的介晶行为,但改变转变温度,增加金纳米颗粒的量,则增加相分离的倾向,并降低各向同性的温度。直流电导率测量表明,在室温条件下,在盘状液晶中添加苯并菲覆盖的金纳米颗粒将提高电导率 100 万倍[65]。这就为某些特殊用途材料提供了一种合成途径。

2. 在盘状液晶中的单壁碳纳米管

碳纳米管(CNT)是一种具有很高长径比的全碳中空石墨圆筒。碳纳米管所显示的超强的机械、热学、电学性能,使得它成为广泛应用的理想材料。近年来,在热致和溶致液晶中加入碳纳米管的研究有很大进展。在盘状液晶单体或高聚物中嵌入碳纳米管,特别是在室温下具有稳定的柱状相,可以产生有趣性质的新材料,将用于许多器件。现在已有关于苯并菲功能化的单壁碳纳米管(SWNT)和十八烷基胺(ODA)功能化的单壁碳纳米管的研究报道[66,67]。

不论盘状功能化的单壁碳纳米管还是十八烷基胺功能化的单壁碳纳米管都不影响纯化合物的介晶结构。但是降低了各向同性的转变温度。随着碳纳米管数量的增加,所有组分的各向同性转变温度下降。ODA 功能化的 SWNT 在盘状液晶中只是很少量(约 1%)加入,而在柱状体系中,盘状功能化的 SWNT 却是可以大量(10%)加入。X 射线研究指出,在六角柱状相中 SWNT 沿着指向矢排列(见图 6.18)。很显然,液晶纳米材料宽的介晶范围以及各种不同的电学性质,对于它在器件上的应用是重要的。

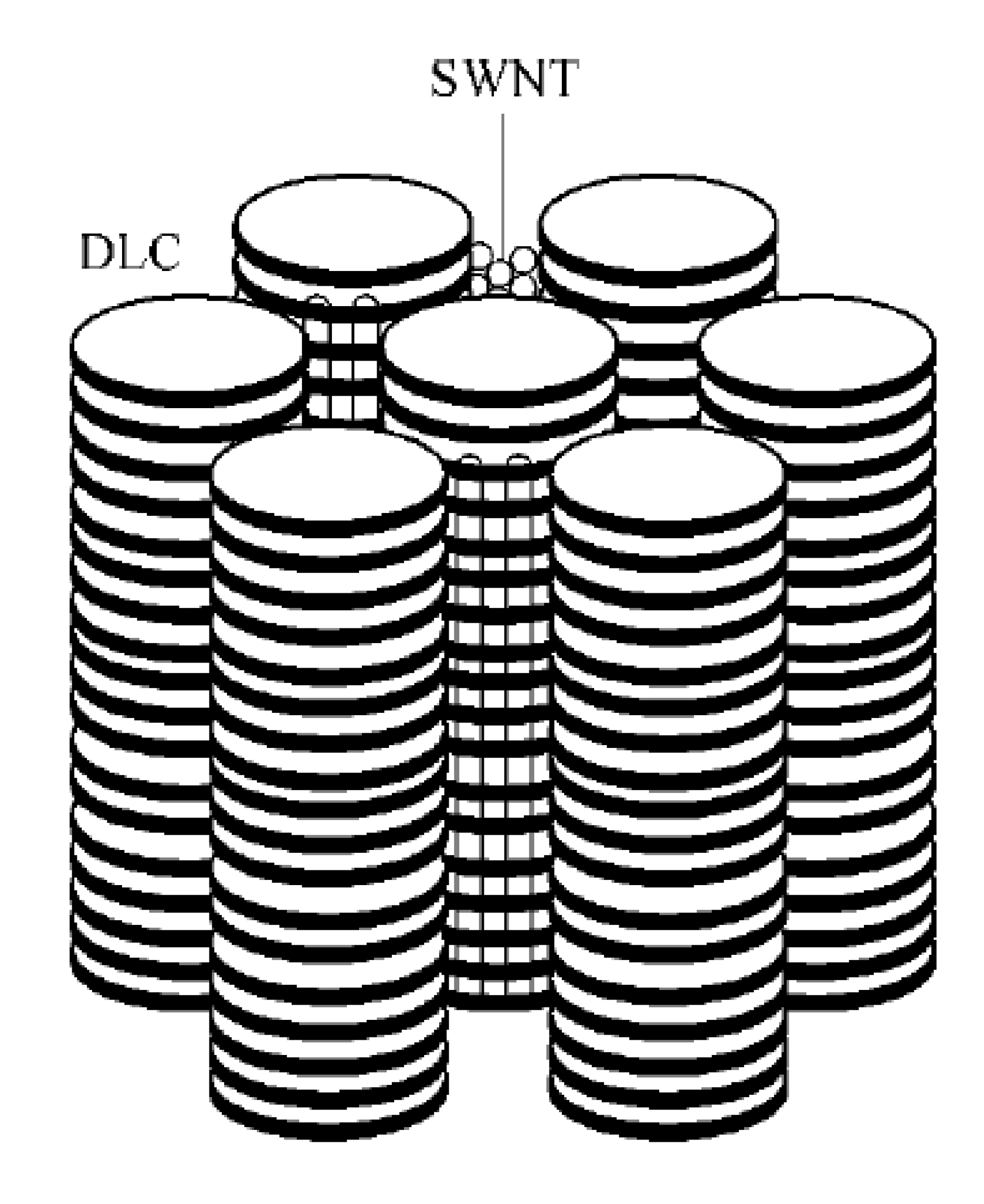


图 6.18 在柱状液晶中嵌入单壁碳纳米管

此外,纳米导线的研究已经成为纳米科学和技术的新

热点。由 π 共轭的导电盘状液晶具有金属性(103～105s・cm^{-1})同时有芳香的内核和绝缘的外围屏蔽使它成为理想的分子导线材料。1995 年,Van Nostrum[68]等在 *JACS* 上发表了有关酞菁衍生物的文章,指出每个纳米导线包含 4000～5000 个分子,分子结合能达到 125kJ・mol^{-1}。

6.4.3 有机太阳能电池材料

盘状液晶材料也是制备太阳能电池的理想材料。现在的太阳能电池主要用无机半导体材料,昂贵的造价以及苛刻的工艺阻碍了其广泛应用。柱状结构的盘状液晶有很高的电荷迁移率,加工性能优越,为光伏太阳能电池提供了潜在的应用。盘状液晶有 p 型、n 型两种。p 型盘状液晶常见的有苯并菲、苯并芘、六苯并二苯并芘(HBC)(见图 6.19(a)～(c))。特别是 HBC 盘状液晶,它在室温下不仅非常稳定,吸收可见光强,而且能够提供大量的空穴。n 型盘状液晶有间二氮杂萘、蒽醌、二萘嵌苯(见图 19(d)～(f))[69]。在光伏电池中填充卟啉络合物的盘状液晶,与其他太阳能电池相比,光电转换效率明显提高。Schmidt-Mende[70]用有很高的电子转移能力的 PTCBI 作为受主和 HBC 盘状液晶组成结构得到了较高的光电转换效率。

目前阻碍有机太阳能电池应用的主要因素是,相对于硅基电池而言,能量转换效率太低,寿命太短。要使它得到实际应用,估计有机太阳能电池的能量转换效率至少要 10%和几年的寿命。而它的生产成本要比硅低得多[71]。

第一个有机太阳能电池在 1986 年用酞菁衍生物和苝四羧酸衍生物制得,转化效率约 1%[72]。现在已有能量转换效率超过 3%的报道,它是由甲撑富勒烯和聚合物(如聚己烯噻吩、聚对苯乙烯)的混合物制成的[73]。显然这种转换效率离要求还有很大距离。近来采用适当取代基的六苯并二苯并芘(见图 6.19(c))作电子给予体,可以得到 12%的最好外量子效率[73]。

2003 年,Bernard Kippelen 等[74]报道了基于可溶盘状液晶铜-酞菁(DL-CuPc)通过热退火得到的自旋涂层薄膜作为空穴传输层,C_{60}作为电子传输层的双层太阳能电池。基本结构为 ITO/PEDOT: PSS(30nm)/DL-CuPc(20nm)/C_{60}(40nm)/BCP(10nm)/Al,在盘状液晶相退火的 DL-CuPc 能使分子自组织成柱状堆积而改善传输性质,热退火后形成纳米结构。利用热退火也可产生内部渗透的网络组织,有助于有效载流子的产生。这种结构致使短路电流密度增加了 3.5 倍,并减少了串联电阻,进而提高光电转化效率。

6.4.4 光学补偿膜

另外,一些向列相的盘状液晶最近在工业上的应用是制作光学补偿膜,用于拓宽 LCD 的视角范围[75]。它是通过在基片(通常采用 TAC 膜)上涂布一层盘状液晶化合物并取向、固定,来实现对 LCD 中斜置液晶的光学补偿。主要用于 TFT-LCD,可以使其视角从原来的上下 45°、左右 90°,扩展到上下 90°、左右 120°。视角大为改善,而不影响画面质量。现已在液晶电视等领域广泛应用。目前宽视角膜的主要厂家是日本的富士胶片公司、新日本石油公司和住友化学公司。

图 6.19　p 型(a)～(c)和 n 型(d)～(f)盘状液晶分子的化学结构

盘状液晶应用前景十分诱人,但离实用还有一定的差距。合成各种性能优越的材料,提高柱状项的有序度,改善盘状液晶的成膜性能,是迫切需要解决的问题。盘状液晶材料的制备以及紫外固化技术和光控取向技术的发展,使盘状液晶材料用于各种光电器件之中是件并不很遥远的事。

参考文献

[1]　Zimmer J E, white J L. Mol Cryst Liq Cryst, 1977, 38: 177

[2]　Chandrasekhar S, Sadashiva B K, Suresh K A. Pramana, 1977, 9: 471

[3]　Chandrasekhar S. Phil Trans Roy Soc London, 1983, A309: 93

[4]　Levelut A M, Oswald P, Chanem A, Malthete J. J Phys(Paris), 1984, 45: 745

[5]　Nguyen Huu Tinh, Foucher P, Destrade C, Levelut A M, Malthete J. Mol Cryst Liq Cryst, 1984,

111：277
[6] Destrade C，Bernard M C，Gasparoux H，Levelut A M，Nguyen H T. Proc Int Liq Cryst Cont，Bangalore，1979
[7] Billard J. One，Two-Dimension Order. Proc Cof Liq Cryst，Garmisch-Partenkirchen，1980
[8] Destrade C. Phys Lett，1980，78A：82
[9] 田颜清，赵英英，汤心颐. 盘状液晶简介. 液晶与显示，1997，12(1)：38～48
[10] 谢恩丽. 盘状液晶研究新进展. 江西化工，1997，2：21～27
[11] Chandrasekhar S，Sadashiva B K，Suresh K A，Madhusudana N V，Kumar S，Shashidhar R，Venkatesh G. J Phys Paris，1979，40：C3-120～C3-124
[12] Destrade C，Mondon M C，Malthete J. J Phys(Paris)，1979，40：C3-17～C3-21
[13] Destrade C，Mondon M C，Nguyen H T. Mol Crys Liq Cryst，1979，49：169
[14] Malthete J，Levelut M A，Nguyen H T. J Physique Letter，1985，46：L875
[15] Fugnitto R，Strzelecka H，Zann A，Dubois C J，Billard J. J Chem Soc Commun，1980，271
[16] Sauer T，Wegner G. Mol Cryst Liq Cryst，1988，67：37
[17] Destrade C. Phys Lett，1980，78A：82
[18] Giroud-Godquin A M. Mol Cryst Liq Cryst，1981，66：147
[19] Eastman M P，Horng M L，Freiha B，Sheu K D V. Liq Cryst，1987，2：223
[20] Zheng H X，Patrick J. Carrall K，Timothy M. Swager Lipuid Crystals，1993，14(5)：1421～1429
[21] Singer D，Liebmann A，Praefcke K，Wendorff J H. Liquid Crystals，1993，14(3)：785～794
[22] Giroud-Godquin A M，Billard J. Mol Cryst Liq Cryst，1981，66：147
[23] Ohta K，Takenaka O，Hasebe H，Morizumi Y，Fujimoto T，Yamamoto I. Mol Cryst Liq Cryst，1991，195：135
[24] Bauer S，Plesnivy T，Ringsdorf H，Schuhmacher P. Makromol Chem Macromol Symp，1992，64：19
[25] Serrette A G，Swager T M. Angew Chem，1994，106：2378
[26] Ohta K，Hasebe H，Moriya M，Fujimoto T，Yamamoto I. Mol Cryst Liq Cryst，1991，208：33
[27] Sauer T，Wegner G. Mol Cryst Liq Cryst，1988，67：37
[28] Goodby J W，Robinson P S，Teo B K，Cladis P E. Mol Cryst Liq Cryst，1980，56：303
[29] Gregg B A，Fox M A，Bard A J. J Chem Soc Chem Commun，1987，15：1134
[30] Gregg B A，Fox M A，Bard A J. J Am Chem Soc，1989，111：3024
[31] 于苗. 新型稀土卟啉液晶化合物的合成与功能研究. 吉林大学博士生论文. 2005
[32] Shimizu Y，Miya M，Nagala A，Yamamoto I，Kusabayashi S. Liq Cryst，1993，14(3)：795
[33] 王杏乔，师同顺. 高等学校化学学报，1996，17(5)
[34] Ohta K，Ando M，Yamamoto I. J Porphyrins Phthalocyanines，1999，3：249
[35] Ohta K，Ando N，Yamamoto I. Liq Cryst，1999，26：663
[36] Zhao Zhixin，Liu Guofa. Liquid Crystals，2002，29：1335
[37] Qi Minghui，Liu Guofa. Chemphyschem，2003，4：605
[38] Qi Minghui，Liu Guofa. J Phys Chem B，2003，107：7640
[39] Kohne B，Praecke K，Ringsdorf H，Tschirner P. Liquid Crystals，1989，4：165
[40] Cometti G，Dalcanale E A，Vosel Du，Levelut A M. Liq Cryst，1992，11：93
[41] Herrmann-Schonherr O，Wendorff J H，Ringsdorff H. Makromolek Chem Rap Commun，1986，7：97
[42] Ebert M，Herrmann-Schonherr O，Wendorff J H，Ringdorf H，Tschirner P. Makromolek Chem Rap Commun，1988，9：445
[43] Huser B，Pakula T，Spiess H W. Macromol，1989，22：1960
[44] Percec V，Heck J，Ungar G. Macromolecules，1991，24：4957
[45] Ringsdorf Hand，Wustefeld R. Phil Trans Roy Soc London A，1990，330：95

[46] Ringsdorf H，Wustefeld R，Zentel R，et al. Angew Chem Int Ed Engl，1989，29(7)：914～918
[47] 唐久进，安忠维，等. 对称型苯并菲盘状液晶研究进展. 化工新型材料，2006，34(9)：24～26
[48] 毛华香，何志群，等. 含柔性侧链苯并菲衍生物合成研究的进展. 有机化学，26(4)：413～418
[49] Madoka Y，Masarn F. Inorg Chem Acta，1990，176：31
[50] 王杏乔，等. 高等学校化学学报，1996，17(6)：843～848
[51] Togni A，Hayashi T. Ferrocenes：homogeneous catalysis，organic synthesis，materials science. New York：Wiley，1995
[52] Boden N，Bushby R J，Cooke G，et al. CPI：a recipe for improving applicable properties of discotic liquid crystals. J Am Chem Soc，2001，123：7915～7916
[53] Cooke G，Radhi A，Boden N，et al. Synthesis and characterisation of tetrathiafulvalenyl-and ferrocenyl-triphenylenes. Tetrahedron，2000，56：3385～3390
[54] 胡平，赵可清，许洪波，等. 无柔性末端链的二茂铁液晶化合物的合成、结构及取代基对介晶性的影响. 高等学校化学学报，2003，24(12)：2195～2201
[55] 胡平，赵可清，许洪波，等. 单取代二茂铁西佛碱液晶化合物的合成及介晶性研究. 化学学报，2002，60(9)：1682～1687
[56] 胡平，赵可清，张良辅，等. 单取代二茂铁有机液晶的合成、结构及刚性实对介晶性影响. 化学学报，1999，57(8)：931～936
[57] 郭可清，胡平，等. 含二茂铁结构单元的苯并菲盘状液晶的合成及介晶性. 四川大学学报(自然科学版)，2005，42(2)：256～259
[58] Boden N，Bushby R J，Clements J. Mechanism of quasi-one-dimensional electronic conductivity in discotic liquid crystals. J Chem Phys，1993，98(9)：5920～5931
[59] Boden N，Borner R C，Bushby R J，et al. First observation of a n-doped quasi-one-dimensional electronically-conducting discotic liquid crystal. J Am Chem Soc，1994，116(23)：10807～10808
[60] Boden N，Borner R C，Brown D R，et al. ESR studies of radical cations produced on doping discotic liquid crystals with Lewis acids. Liq Cryst，1992，11：325～334
[61] Adam D，Schuhmacher P，Simmerer J，et al. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. Nature，1994，371：141～142
[62] Chirst T，Stumpflen V，Wendorft J H. Macromol Chem Rapid Commun，1997，18：93～98
[63] Tsutsui T，Fujita K. The shift from “hard” to “soft” electronics. Adv Mater，2002，14(13-14)：949～952
[64] Sandeep Kumar. Playing with discs. Liquid Crystals，2009，36(6-7)：607～638
[65] Kumar S，Pal S K，Suresh K P，Lakshminarayanan V. Soft Matter，2007，2：896～900
[66] Bisoyi H K，Kumar S . J Mater Chem，2008，18：3032～3039
[67] Kumar S，Bisoyi H K. Angew Chem Int Ed，2007，46：1501～1503
[68] Van Nostrum C F，Picken S J，Schouten A J，et al. J Am Chem Soc，1995，117：9957～9965
[69] Kumar S. Current Science，2002，82(3)：256
[70] Schmidt-Mende L，Fechtenktter A，Müllen K. Science，2001，293：1119
[71] Jiaoli Li，Andrew C. Grimsdale，carbazole-based polymers for organic photovoltaic devices. Chemical Society Reviews，2010，39(7)：2337～2732
[71] Tang C W. Appl Phys Lett，1986，48：183～185
[72] Schilinsky P，Waldauf C，Brabec C J. Appl Phys Lett，2002，81：3885
[73] Jiaoli Li，Marcel Kastler. Organic Bulk Heterojunction Photovoltaics Based on Alkyl Substituted Discotics. Adv Funct Mater，2007，17(14)：2528～2533
[74] Kippelen B，et al. NCVP and Solar Program Review Meeting 2003，NREL/CD-520-33586. 431
[75] Bushby R J，Lozman O R. Current Opinion in Colloid & Interface Science，2002，7：343～354

第7章



高分子液晶

高分子液晶和小分子液晶一样，也具有液晶的一般性质，可用作显示和存储材料，但更多是作为高性能材料使用。不过，与低分子液晶相比，高分子液晶的发现要晚许多。直至1937年，Bawden和Pirie[1]在研究烟草花叶病病毒的悬浮液时，才发现了高分子的液晶现象。1950年Elliott和Ambrose[2]在聚氨基甲酸酯的氯仿溶液制膜过程中发现溶液为胆甾相液晶，从而在高分子领域中引进了液晶相的概念。在同一时期，Onsager[3]和Flory[4]分别从理论上预测了刚性分子溶液呈现液晶相的临界条件与分子结构参数的关系，推动了高分子液晶研究的进一步发展。20世纪70年代初，美国杜邦公司的研究人员在深入研究芳族聚酚胺溶液液晶特性的基础上，经液晶态纺丝，制得了超高强度和模量的"Kevlar"纤维，其比强度甚至优于玻璃纤维和钢丝。这一重大成就，不仅引起了工业界的重视，更吸引了理论研究者对高分子液晶的研究兴趣。

不过在高分子液晶发展史上，早期更多引起人们注意的原因是高分子液晶是一类具有优异性能的聚合物，主要用来制作特种合成纤维和特种工程塑料，其分子具有自发取向的特征。1984年Darto和Manufacturing公司开发聚芳酯热致高分子液晶并首次实现了热致高分子液晶的工业化。1986年Eastman公司开发了另外两种成本较低的高分子液晶产品X7G和Ekonol。进入20世纪90年代后高分子液晶更是以前所未有的惊人速度发展，因为高分子液晶制品具有高强度、高模量，尺寸稳定性、阻燃性、绝缘性好，耐高温、耐辐射、耐化学药品腐蚀，线膨胀率低，并有良好的加工流动性等优异性能。在美国、日本、德国、英国等，各种液晶高分子产品相继问世，并广泛应用在电子电器、航空航天、光纤通信、汽车工业、机械制造和化学工业等领域。

但是这些年的情况有所变化，在重视材料的液晶性质给聚合物材料提供改善条件的同时，更加注意这类材料本身的液晶特性，大大扩展了它的研究范围和应用领域，高分子液晶获得前所未有的发展，现已成为高分子科学中的一个崭新而又重要的领域。

7.1 分　　类

高分子液晶可按不同方式分类，按其来源可分为天然和合成高分子液晶。天然高分子液晶主要有纤维素、多肽、DNA和RNA等生物大分子。

根据液晶态形成的条件，可分为热致和溶致高分子液晶两大类。热致高分子液晶是在升温或降温过程中，在一定温度范围内形成液晶态；溶致高分子液晶是在适当的溶剂构成的一定的溶液中，才能呈现液晶态。

根据液晶基元在大分子链中的位置，又可分为主链型和侧链型高分子液晶。前者液晶

基元分布在主链上，后者顾名思义在侧链上。如果主链和侧链上都含有液晶基元，就称作双型或复合型高分子液晶。

上述两种分类方法是最常用的，但它们相互交叉。按液晶基元的位置分类，主链型高分子液晶既含有热致型也含有溶致型；而按液晶态形成的条件分类，热致高分子液晶既含主链型也有侧链型。为突出液晶科学中结构与性能关系的研究，本章采用根据液晶基元在大分子链中的位置分类。

此外，也有根据液晶基元的几何形状分类的，有盘状、棒状高分子液晶和含二维液晶基元的高分子液晶。还有少数高分子，它们分子中并不含典型意义上的刚性液晶基元，但也能生成液晶相态，被称作不含刚性液晶基元的高分子液晶。

7.2　主链型高分子液晶

主链型高分子液晶由于其大分子链结构的不同而有两类。一类是刚性主链高分子液晶，其分子链全部由刚性链段组成，如图 7.1 所示。这类主链型高分子液晶只有很小的柔性或全无柔性，包括均聚物和共聚物。另一类是半刚性主链型高分子液晶，其分子链由刚性链段和柔性间隔连接而成，如图 7.2 所示。



图 7.1　刚性主链型高分子液晶示意图　　　图 7.2　半刚性主链型高分子液晶示意图

上述两类主链型高分子液晶可用图 7.3 链结构来概括。

B
C　A　C　D

图 7.3　刚性及半刚性主链型高分子液晶示意图

图 7.3 中，A 是液晶基元，它通常是由对位取代的芳环，如 、 、 和脂环 等通过刚性桥键，如 $-N{=}N-$、$-\overset{O\uparrow}{N}{=}N-$、$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$、$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-$、$-CH{=}N-$ 等连接而成的；B 是液晶基元中芳环上的横向取代基，如 Cl—、Br—、CH_3—、CH_3O—、C_6H_5—和烷基，也可以没有横向取代基；C 为液晶基元与柔性间隔之间的连接基团，如 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}O-$、$-O-$、$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH-$、$-O\overset{O}{\overset{\|}{C}}O-$、$-NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$、$-CH(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H)(\underset{O}{\underset{\|}{C}}-H)$ 等；D 为柔性间隔，如$\left(CH_2CH_2O\right)_n$、$\left(CH_2CH_2O\right)_n$、$\left(\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O\right)_n$

和手性亚烷基等。有的高分子液晶的主链也可以没有柔性间隔。

7.2.1 溶致高分子液晶

在合成的溶致高分子液晶中，最重要的有聚芳酰胺高分子液晶和聚芳杂环高分子液晶等。在天然的溶致高分子液晶中，主要有纤维素、多肽及 DNA、RNA 等生物高分子液晶。对于合成的溶致高分子液晶，溶剂可以是强质子酸，如六甲基磷酰胺（HMPA）、*N*-甲基吡咯烷酮（NMP）和二甲基乙酰胺（DMAC）或四甲基脲（TMU）等，而且常添加少量的 LiCl 或 $CaCl_2$ 作增溶溶剂，以增加聚合物的溶解性。大多数生物高分子液晶均为亲水性，在水中或生物体内就能形成液晶态。

1. 聚芳酰胺

聚芳酰胺是典型的刚性主链型高分子液晶，在溶致液晶中占有重要位置。聚芳酰胺有 $\left[\,AB\,\right]$ 型（聚对苯甲酰胺，PBA）和 $\left[\,AABB\,\right]$ 型（聚对苯二甲酰对苯二胺，PPTA）两类。高分子质量的 PBA 可由下法制备[5,6]：

中间体：

$$H_2N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \xrightarrow{2SOCl_2} O{=}S{=}N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + SO_2 + 3HCl$$

$$OSN-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow[\text{酯}]{3HCl} HCl\cdot H_2N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + SOCl_2$$

聚合：

$$HCl\cdot H_2N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{\text{酰胺类溶剂}} \left(\overset{H}{\overset{|}{N}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)_n + HCl$$

或

$$O{=}S{=}N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + H_2O \xrightarrow{\text{酰胺类溶剂}} \left(\overset{H}{\overset{|}{N}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)_n + SO_2 + HCl$$

酰胺类溶剂可用二甲基乙酰胺或四甲基脲。

PPTA，1972 年美国杜邦公司实现了高强、高模纤维的工业化生产，商品名为 Kevlar。聚合方法几经改进，可采用 NMP 或 DMAC 加 LiCl 或 $CaCl_2$ 的溶剂体系，低温溶液缩聚得到高分子质量的聚合物。聚合过程甚至可以在常温常压下进行。其基本反应如下式所示：

$$H_2N-C_6H_4-NH_2 + ClOC-C_6H_4-COCl \xrightarrow[\text{脱吸收剂}]{\text{酰胺类溶剂体系}}$$

$$\left(HN-C_6H_4-NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)_n$$

除上述两种主要品种外，还可以从一些含有酰胺基的中间体和一些含芳杂环的单体来

制得性能优异的高强、高模纤维，例如由 4，4′-二氨基苯酰替苯胺和对苯二酰氯合成的芳族聚酰胺。

2. 聚芳杂环

溶致性的杂环高分子液晶，如聚苯并噻唑（PBT）、聚苯并噁唑（PBO）以及聚苯并咪唑，由于它们能形成环状连接的刚性结构，而具有特别高的模量，其中，尤以 PBT 的研究报道最多。

PBT 和 PBO 系列的高分子结构具有如下通式：

顺式异构体
X=O(对于PBO)、S、NH

反式异构体
X=S(对于PBT)、O、NH

PBT 是对苯二甲酸（TA）和 2，5-二氨基-1，4-苯二硫酚盐酸盐（DABDT）在多聚磷酸中的缩聚产物[7~9]。DABDT 的合成与纯度非常关键，其合成包含下列几步反应：

(DABDT)

得到的高纯单体 DABDT，先与多聚磷酸在室温下反应 24h 以脱除 HCl，然后加热至 70℃。加入对苯二甲酸和过量的多聚磷酸，使反应混合物含固体 4%～6%，将此混合物加热至 150℃，使对苯二甲酸溶解，然后再加热至 175～185℃，在此温度下加热 24～48h。生成的缩聚反应混合物在水中沉析，相继用水、氯化铵溶液和水洗涤，沉析出来的聚合物先冷冻干燥，再在真空中于 110℃干燥 48h，得到金黄色的高分子质量聚合物，其聚合度为 50～100，特性粘度为 600～3000mL/g，反应式如下：

多聚磷酸

(PBT)

PBO 是以 1，2，3-三氯代苯为原料，经几步反应，得到单体 4，6-二氨基-1，3-苯二酚，然后在多聚磷酸中与对苯二甲酸缩聚，即可得到高分子质量的 PBO。

PBT 和 PBO 的热稳定性都很好。PBT 和 PBO 的纺丝与 PPTA 相似，都可采用液晶相浓溶液的干喷湿纺法制备高强度、高模量的纤维。例如，将 PBO 溶于多聚磷酸中制成浓度为 13%～17%的液晶溶液，在 60～90℃进行干喷湿纺，获得初生纤维，然后将其在张力和 450～500℃的条件下，进行热处理约 1min，即可得到高强度、高模量的 PBO 纤维。

7.2.2 热致高分子液晶

热致液晶芳香族聚酯是近年来世界市场上出现的新一代高性能热塑性高分子。因为硬棒状刚性分子的溶解度小，熔点又高，合成这类刚性长链芳香聚酯困难较大。若合成中等相对分子质量产物时还比较方便，若要合成高相对分子质量的聚酯，必须采用两步反应过程。第一步是均相的溶液聚合或熔融聚合，得到中等相对分子质量的聚酯，第二步是在所得聚酯熔点以下的温度进行固相缩聚。合成方法大致有以下 4 种[10]。

(1) 芳香族二酰氯和羟基化合物溶液缩聚[11～13]

$$2\,\mathrm{HO{-}C_6H_4{-}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3} + \mathrm{HO{-}\!\left(CH_2\right)_n\!{-}OH} \longrightarrow \mathrm{HO{-}C_6H_4{-}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}O{-}\!\left(CH_2\right)_n\!{-}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}OH} + 2\,\mathrm{CH_3OH}$$

$$m\,\mathrm{HO{-}C_6H_4{-}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_nO\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}OH} + m\,\mathrm{Cl\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl} \longrightarrow$$

$$\mathrm{{-}\!\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}O{-}C_6H_4{-}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}O{-}\!\left(CH_2\right)_n\!{-}O\right)_m\!{-}} + 2m\,\mathrm{HCl}$$

(2) 二羧酸、芳香族羟基酸和双酚的乙酰衍生物熔融缩聚[14]

$$n\,\mathrm{HO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH} + m\,\mathrm{CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}O{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH} +$$

$$n\,\mathrm{CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}O{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3} \longrightarrow$$

$$\mathrm{{-}\!\left(O{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)_m\!\!{-}\!\left(O{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)_n\!{-}} + (m+2n)\,\mathrm{CH_3COOH}$$

(3) 芳香族羟基酸、芳香族二羧酸苯酯和双酚熔融缩聚[15]

$$n\,\mathrm{HO{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}OH} + n\,\mathrm{C_6H_5{-}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}O{-}C_6H_5} + \mathrm{HOCH_2CH_2O{-}\!\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}O\right)_p\!{-}\!\left(ET\right)_q\!{-}H}$$

$$\longrightarrow \mathrm{HOCH_2CH_2O{-}\!\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}O\right)_n\!\!{-}\!\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}O\right)_p\!\!{-}\!\left(ET\right)_q\!{-}H} + 2n\,\mathrm{C_6H_5{-}OH}$$

其中，ET代表 $\mathrm{{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OCH_2CH_2O{-}}$

(4) 二羧酸、双酚二乙酸酯和芳香族羟基醋酸酯与聚对苯二甲酸乙二醇酯熔融缩聚[16]

$$n\,HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + m\,CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}O-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH +$$

$$m\,CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + HO\!\left(ET\right)_{p}\!H \longrightarrow$$

$$HO\!\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}O-C_6H_4-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C_6H_4-O\right)_{n}\!\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-O\right)_{m}\!\left(ET\right)_{p}\!H + (m+2n)\,CH_3COOH$$

其中，ET代表 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_2O-$

7.2.3　主链高分子液晶材料的缺陷及其对策[17]

近 30 年来，对高分子液晶材料的研究获得了迅猛的发展，作为超强高分子材料、非线性功能材料、液晶高分子膜和光导液晶高分子材料的应用正在不断深入。由于有分子链沿流动力场高度取向的特性，主链高分子液晶材料在取向方向上具有很高的拉伸强度和拉伸模量，但非取向方向上强度和抗冲击强度很低，因而限制了主链高分子液晶材料的应用和发展，并已引起科技界和工业界的广泛关注。提高非取向方向上的力学性能，改善高分子液晶材料性能的均一性是摆在液晶高分子和材料科学工作者面前的一项非常艰巨而迫切的任务。

大量理论研究指出，高分子材料实际的强度和模量远远低于其理论强度和模量。表 7.1 给出了部分理论研究结果和实际已达到的数值[18]。

表 7.1　部分纤维的强度和模量　　GPa

纤　维	密度/(g/cm³)	理论模量	理论强度	普通纤维		高技术纤维	
				模量	强度	模量	强度
聚乙烯	0.97	182～340	27.4～31.9	4.2	0.59～0.76	158.8～200	3.3～5.0
涤纶	1.38	122～137	24.5～28.4	9.4	1.16	19.4～24.7	1.19～1.28
尼龙-6	1.14	183～263	28.3～31.9	4.83	0.91～0.96	5.2～19	1.0～1.71
腈纶	0.18	236	16.1～20.8	1.07	0.38	16.7	2.08
聚乙烯醇	1.28	142～255	23.5～26.8	2.82	1.08	33.9	1.70～2.71
聚氯乙烯	1.39	153～230	17.4～20.8	4.87	0.49		
纤维素	1.50	56.5～121	7.2～17.6	11.0	0.68	22.1	0.4～0.6
再生纤维素	1.50	56.5～121	7.2～17.6	5.17	0.69～0.70	24.2～54.7	0.9～2.3
液晶聚芳酯							
V eclran	1.44			88	3.2		
液晶聚芳酰胺							
芳纶-29	1.44	182～200	24.5～28.4	62	2.76		
芳纶-149	1.47	182～200	24.5～28.4	141	2.29		

续表

纤　维	密度/(g/cm³)	理论模量	理论强度	普通纤维		高技术纤维	
				模量	强度	模量	强度
液晶芳杂环高分子							
PBT	1.58	370		300	3.0		
PBO	1.5			340	3.4		
碳纤维	1.77～1.96	1060	100	519	3.55	822	5.3
硼纤维	2.60			412	2.75		
玻璃纤维	2.54～2.48			83.2	4.4		
钢纤维	7.8			207	3.1		

从表 7.1 可看到，尽管一般有机高分子材料的强度和模量都低于钢纤维，但碳纤维的性能却大大高于钢纤维。这表明如果每根高分子链都在链方向采取碳纤维的结构，以碳原子为基本组成的有机高分子链也可以产生很高的力学性能。

与柔性链高分子比较，高分子液晶最主要的特点是在力场中容易发生分子链取向，使高分子链呈伸直的刚性链构象，并形成高度有序的微纤结构，且分子间存在较强的相互作用，从而赋予了高分子液晶材料很高的拉伸强度和模量。然而，在追求高的拉伸强度的同时，压缩强度和抗冲击强度往往要做出牺牲。而材料的力学性能包括很多方面的内容，如拉伸性、压缩性、抗冲击性、挠曲性等。不同性能对于材料结构因素的依赖性不同。对于材料的拉伸强度，最重要的因素是分子中最弱链键的强度与链的横向尺寸，而分子间相互作用力的大小处于次要地位；对于材料的压缩性和抗冲击性，分子的扭转刚度和弯曲刚度以及分子间相互作用力大小则成为关键因素。由于有分子链沿流动力场高度取向的特性，主链液晶高分子材料一方面在取向方面具有很高的拉伸强度和拉伸模量(见图 7.4)；另一方面却出现链取向突变区，导致微纤间和“焊线”处的性质低劣，使非取向方向上强度和抗冲击强度很低。这种结构和性能的各向异性，就是高分子液晶材料内部的缺陷，并且这种缺陷同材料的液晶性与生俱来，因而限制了主链高分子液晶材料作为结构材料的应用和发展。这一问题已引起科技界和工业界的广泛关注。

为此，解孝林等人提出[17]改善高分子液晶材料性能均一性的 6 点对策。包括研究开发：①含二维液晶基元的液晶高分子材料；②树枝状液晶高分子材料；③复合成型工艺制得二维或无规取向复合材料；④交联型液晶网络体；⑤热塑性液晶网络体；⑥与基体高分子间形成特殊相互作用的原位复合材料等。

这里要特别提到树枝状液晶高分子材料。树枝状高分子为美国 Dow 化学公司 Tomalia 和 South Florida 大学 Newkome 在 20 世纪 80 年代中期提出的[19～21]。这类新的树枝状高分子具有规整的分子结构，其分子体积、形状和功能基团可在分子水平上精确设计和控制。后来 Percec[22]首次合成了树枝状液晶高分子，但由于未采用逐步发散或收敛法，产品结构不规整，分子质量不单一。张其震等[23]合成了结构规整的硅碳烷的树枝状液晶高分子，但分子质量偏低。

目前，树枝状液晶高分子的研究尚处于起步阶段，但它的出现有望解决主链液晶高分子作为结构材料使用在非取向方向上强度差的缺点，并解决作为功能材料使用的侧链高分子比对应小分子液晶功能密度低、功能差的缺点。它具有单一的分子质量，可望进行分子水平的控制，实现液晶高分子的分子设计。

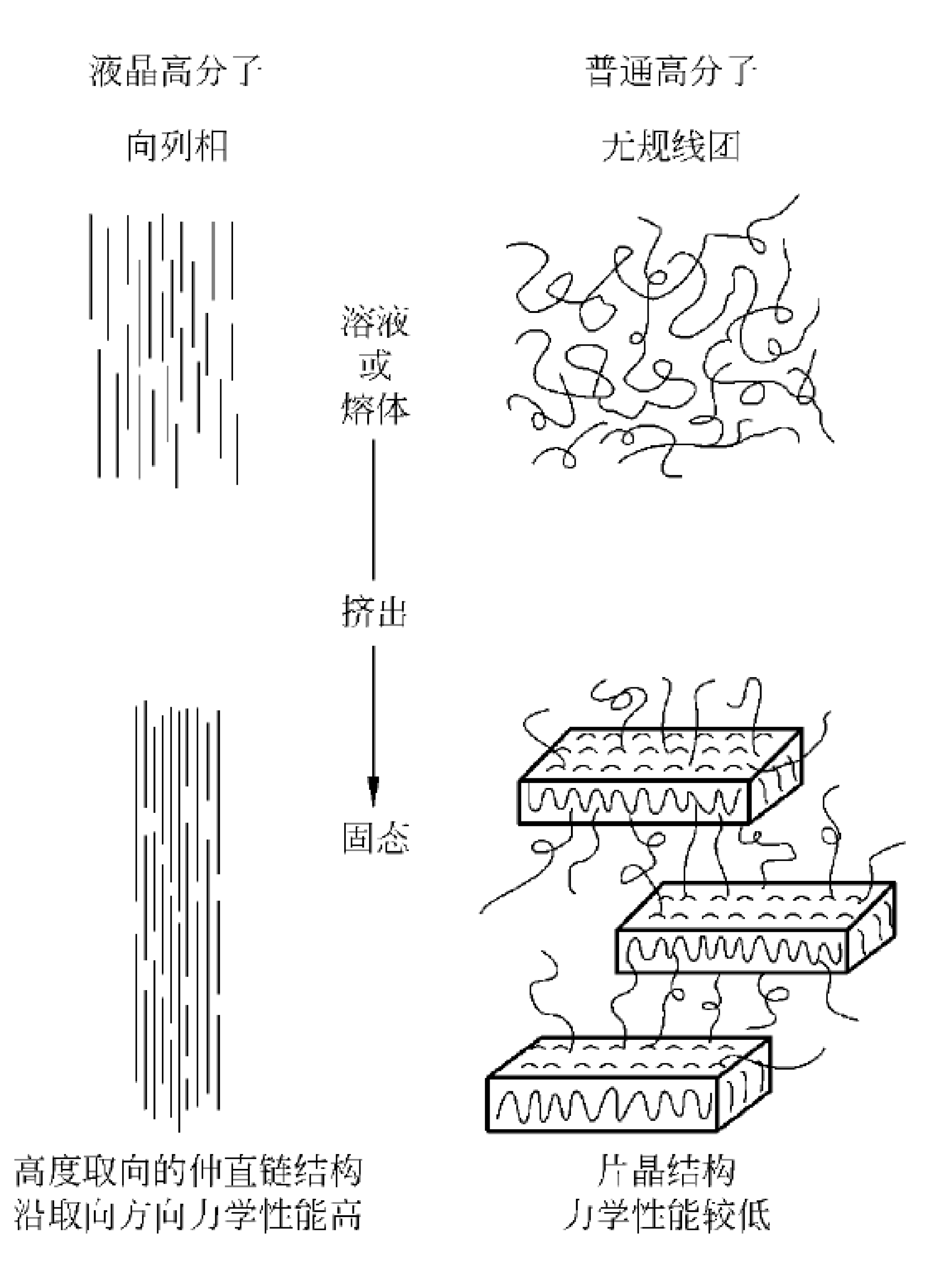


图 7.4　液晶高分子的伸直链结构与非液晶高分子的片晶结构示意[69]

7.3　侧链型高分子液晶

液晶基元位于高分子侧链的称作侧链型高分子液晶。其基本结构如图 7.5 所示。通常由柔性主链(A)、液晶基元(B)、柔性间隔(C)和末端基(D)四部分组成。

柔性主链可以是碳链，也可以是杂链。主要是四类：聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、聚硅氧烷类和聚苯乙烯类。还有一些其他的主链，如表 7.2 所列。

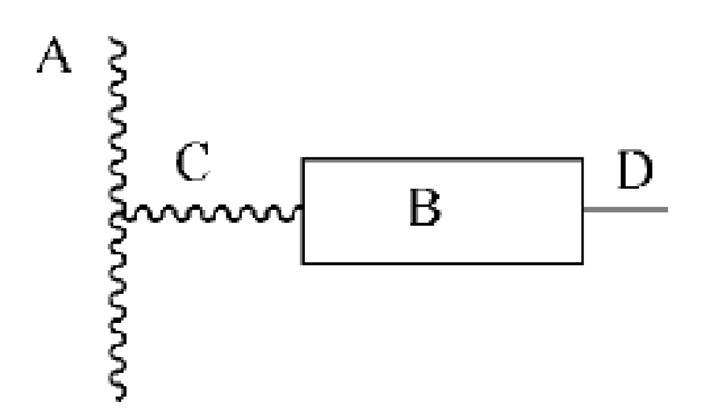


图 7.5　侧链高分子液晶的链结构示意图

侧链高分子液晶的液晶基元与主链高分子液晶中的相同，由芳环或脂环和桥键结合而成。依液晶基元与主链的连接方式不同，又分为尾接型与腰接型侧链高分子液晶。

在侧链高分子液晶中，主链和液晶侧链的运动往往互相制约，不利于液晶态的形成和稳定。为了减轻主侧链之间的偶合作用和内旋转的立体障碍，起到去偶作用，通常在主侧链之间都引入柔性间隔，以助于液晶态的形成。柔性间隔的种类与主链高分子液晶中的也相同，通常为$\mathrm{-\!\!\!\{CH_2\}\!\!\!-_n}$、$\mathrm{-\!\!\!\{CH_2CH_2O\}\!\!\!-_n}$、$\mathrm{-\!\!\!\{Si(R)(R)-O\}\!\!\!-_n}$等。当然也有少数侧链高分子液晶不含柔性间隔也能呈现液晶态。

表 7.2 侧链高分子液晶的主链[24]

聚丙烯酸酯类(包括聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氯代丙烯酸酯)
聚硅氧烷类和聚环状硅氧烷类
聚苯乙烯类、聚苯乙烯基醚类、聚环氧乙烯类
含液晶基元的主链(双型高分子液晶)
聚烯烃类
聚腈类
聚丙烯酰胺类
聚磷腈类
聚氨酯类
聚丙二酸酯类
聚(乙烯基醚-交替-马来酸酐)

液晶基元的末端基对侧链高分子液晶的性能也有重要影响。末端基通常为烷基—C_nH_{2n+1},烷氧基—OC_nH_{2n+1},—CN 和—NO_2 等。

7.3.1 结构与性能的关系

正如前面所讲,侧链高分子液晶由柔性主链等四个部分组成。它们中的每一部分都对高分子的液晶性能有显著影响。

1. 柔性间隔的影响

在侧链高分子液晶的主链与液晶侧链之间引入不同长度的柔性间隔,不仅使相变温度及液晶态范围发生变化,而且使液晶态类型也发生变化[25,26]。随着柔性间隔长度增加,液晶态的有序性增加(由向列相转变成近晶相),聚合物的玻璃化温度(T_g)降低,相变温度(T_i)增加。柔性间隔长度的变化对聚合物的热性能和介电性能也有影响。

通常柔性间隔实际上是由一系列—CH_2—单元组成的,略有差别的是在柔性间隔一端与主链相接和另一端与液晶基元相连的单元。常见的各种不同的柔性间隔有氧乙烯和硅氧烷。随着柔性间隔长度的增加,液晶态的有序性增加。也就是有序度越高,近晶相越是主要形式;而柔性间隔长度短的高分子,则只有向列相。

从表 7.3 的甲基丙烯酸高分子中可得到证实。无柔性间隔的高分子所呈现液晶相为近晶相(1);具有短柔性间隔的通常产生向列相(2);当柔性间隔长度增加则成为近晶相(3 和 4)。

表 7.3 柔性间隔的长度对液晶态性质的影响

H_3C—C(—CH_2—)—C(=O)—O—$(CH_2)_n$O—C$_6$H$_4$—C$_6$H$_4$—OCH_3

化合物	间隔长度(n)	相转变温度/℃
1	0	S 255 I
2	2	g 120 N 152 I
3	6	C 119 S 136 I
4	11	g 54 S_C 87 S_A 142 I

说明:g 表示固体;C 表示结晶;N 表示向列相;S_A、S_C 表示不同的近晶相;I 表示各向同性。

表 7.4 则反映了丙烯酸酯高分子(5～13)柔性间隔的长度对液晶态性质影响的另一些问题。除不同相态转变温度外,还加上不同的中间相使这些趋势难以捉摸。这里,当柔性间隔的长度增至 $n=6$,高分子呈现出向列相及近晶相,然而具有短柔性间隔的高分子 9,仅有近晶相,其相稳定温度较高。表 7.3 清楚地说明随着柔性间隔长度的增加,聚合物的 T_g 降低。柔性间隔长度的改变会影响主链上液晶基元的自由度和侧链的长度,由于这些因素的综合影响,柔性间隔长度的改变使液晶相形态性质产生连带变化。如果柔性间隔长度还不太长,则奇偶效应在高分子的清亮点中可以见到。

表 7.4　末端链对液晶态性质的影响

化合物	R—	n	相转变温度/℃
5	CH_3O—	0	g 110 C 180 S 296 I
6	C_4H_9O—	0	g 120 C 180 S 321 I
7	CH_3O—	2	g 25 C 55 S 116 I
8	CH_3O—	2	g 62 N 116 I
9	C_4H_9O—	2	g 30 C 64 S 119 S 154 I
10	CH_3O—	6	g 5 C 20S 86 S 104-118 I
11	CH_3O—	6	g 35 S 97 N 123 I
12	C_4H_9O—	6	g 5 C 30S 103 N 114 I
13	$C_6H_{13}O$—	6	g 28 S 130 I

这是因为—CH_2—基会影响主链和液晶基元之间的相对关系。如果一个系统的液晶基元垂直于主链,那么它的清亮点要比柔性间隔中的多一个或少一个—CH_2—单元的类似高分子来的高。很显然,柔性间隔绝对会影响侧链高分子液晶的液晶态性质,可是影响的方式经常难以确认。

2. 液晶基元的影响

图 7.6 为可能形成侧链高分子液晶的一些常见液晶基元。图中所示的结构很明显与低分子液晶结构很相似,不同的是它要通过柔性间隔与主链相连,液晶基元也可以是盘状的。

低分子质量系统中具有的液晶单元的性质,也可以在高分子液晶中看到。聚合物所赋予的有序性使液晶相比单体更具规则性,因此相转变温度和清亮点更高些。因此,如果单体呈向列相,在聚合后则可能会产生具有较高清亮点的近晶相。同样,太小的单体无法呈现液晶相,但在聚合后可产生液晶相,通常是向列相。

为获得具有正介电常数的高分子液晶,常常把氰基联苯引入侧链高分子液晶中来。表 7.5 的几个高分子表示了具有较高清亮点的近晶相的差别。化合物 14～16 之间的区别在于柔性间隔与液晶基元之间的连接方式不同。化合物 14 因其极性高,所以呈现特别高的清亮点,如将醚基中的氧去除,化合物 15 的清亮点就会降低。化合物 16 说明引进酯基可恢复其清亮点,但由于结构的关系,它的清亮点不及化合物 14。玻璃化温度 T_g 与连接体的极

图 7.6 液晶单元的典型结构

性有关，化合物 16 是极性的酯结构，呈现最高的玻璃态温度，而连接烃基的化合物 15 则有最低的玻璃态温度。

表 7.5 联苯氰与柔性间隔不同连接方式的影响

化合物	—R—	相转变温度(℃)
14	$—(CH_2)_{11}O—$	g 40 S_A 121 I
15	$—(CH_2)_{11}—$	g 30 S_A 81 I
16	$—(CH_2)_{10}COO—$	g 45 S_A 93 I

说明：g 表示固体；S_A 表示近晶 A 相；I 表示各向同性。

以下讨论液晶基元长度对侧链高分子液晶的影响。从表 7.6 可见，苯环由 2 增加到 4 所引起的极性及分子长度的增加，很明显可以大幅提升这些向列型高分子液晶的清亮点。因为柔性间隔和末端基较短，呈现向列相的机会可能要比近晶相高。由于液晶基元长度增加，可使高分子变得更有结晶性，是属于意料之中的。

在侧链高分子液晶中不同末端基的影响，目前尚未有定论。较常见的末端基主要是氰基和烷氧基，较长的末端基倾向于形成近晶相(见表 7.7)，这种情况在小分子液晶中也常见。极性末端基(如—CN、$—NO_2$)会产生近晶相(见表 7.7 中的化合物 20)，而非极性端基(如 $CH_3O—$、$CH_3—$)则产生向列相(见表 7.7 中的化合物 21)。

Hessel 和 Frinkelmann[27] 1984 年首先报道液晶基元腰接侧链高分子液晶(其分子结构式如表 7.7 和图 7.8 所示)的例子。一般来说，结构的改变很少影响腰接侧链高分子的液晶性质。例如，腰接侧链高分子液晶呈近晶相的倾向很低，即使柔性间隔很长，大多数情况呈现向列相。液晶基元与高分子相对排列方式与产生近晶相的条件是互相排斥的。同时腰接侧链高分子液晶基元在高分子主链周围形成“护套”。表 7.8 中硅氧烷高分子全部都只有向列相[28]，它们具有很长的柔性间隔，而且液晶基元的两个端基也不短，通常这种结构有利于

近晶相的产生。但是,由于其腰接侧链高分子液晶结构,使用长而柔软的柔性间隔产生低玻璃化温度 T_g,使得化合物 29 还是呈现向列相。

表 7.6　液晶基元长度对侧链高分子液晶的影响

化　合　物	n	相转变温度/℃
17	1	g 15 N 61 I
18	2	C 139 N 319 I
19	3	C 200 N 360 I

说明:g 表示固体;c 表示晶体。

表 7.7　末端基对侧链高分子液晶的影响

化　合　物	A	相转变温度/℃
20	CN	g 14 C 37 S_A 165 I
21	CH_3O	g 0 C 23 N 97 I

表 7.8　柔性间隔对硅氧烷腰接侧链高分子液晶的影响

化　合　物	n	m	相转变温度/℃
22	4	4	c 100 N 113 I
23	4	4	g 35 N 119 I
24	4	6	c 108 (N 109) I
25	4	6	g 23 N 99 I
26	10	4	c 60 N 84 I
27	10	4	g 17 N 88 I
28	10	6	c 47 N 85 I
29	10	6	g 13 N 91 I

图 7.7 说明端基对腰接侧链高分子液晶的 T_{NI} 值有明显的奇偶效应。这种效应可望说明在侧链型高分子液晶中链形状对 T_{NI} 值的影响,同时整个链加长会减少 T_{NI} 值。在小分子氰基联苯液晶中就有奇偶效应。图 7.8 所示高分子液晶的 T_g 随着端基长度的增长快速下降,这种情况与端基对尾接侧链高分子液晶的影响近似。

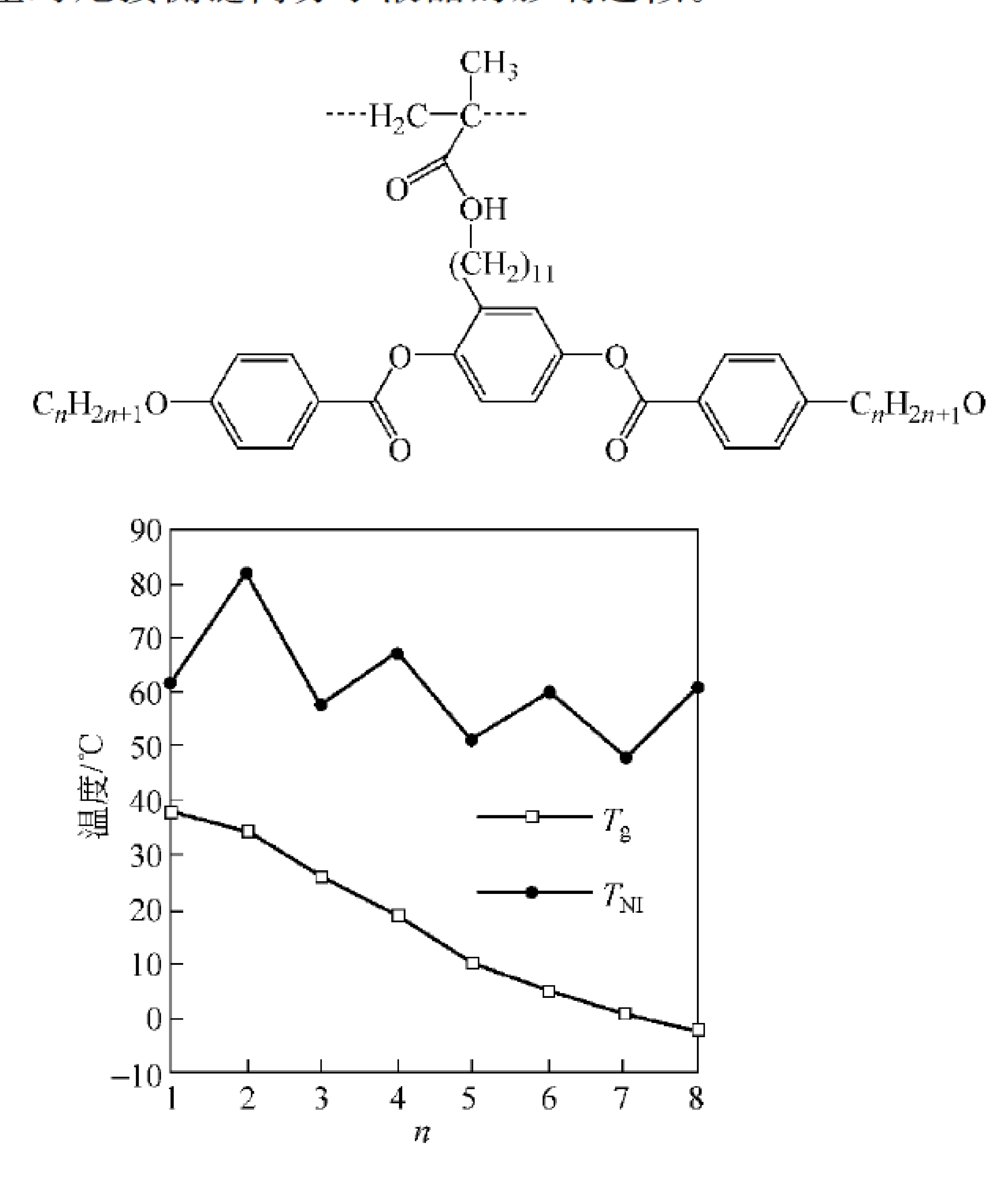


图 7.7　腰接侧链高分子液晶的奇偶效应

盘状液晶基元同样可以构成侧链高分子液晶。图 7.8 就是一个例子,四个苯基叠成的基元引入硅氧烷中可以形成侧链高分子液晶。这种由柔性主链和相当庞大的盘状液晶基元所产生液晶的玻璃化温度(T_g)很低。

$C_5H_{11}O$　OC_5H_{11}

$H_3C-Si-(CH_2)_{11}O$　OC_5H_{11}

$C_5H_{11}O$　OC_5H_{11}　g −19　D 39　I

图 7.8　盘状液晶基元构成的侧链高分子液晶

3. 主链的影响

虽然有许多高分子主链可以用来作为侧链高分子液晶的主链,但实际上,聚硅氧烷和聚丙烯酸酯占了侧链高分子液晶的主链的绝大多数。柔性间隔的作用是使液晶侧链脱离主链的影响,但是这种所谓“去偶作用”是有限的,主链的结构特性对侧链高分子液晶的影响仍然

是明显的。

这里最为重要的是高分子主链的柔性。主链的柔性一方面影响液晶高分子的 T_g，另一方面影响液晶态的稳定范围，即液晶态出现到液晶态消失的温度区间的宽窄（$\Delta T = T_i - T_g$）。随着主链柔性的增加，T_g 降低而 ΔT 增加。表 7.9 表示主链的柔性对侧链高分子液晶性质的影响。这 3 种分子的主链分别为聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯及聚硅氧烷，它们的柔性递增。表中可见，T_g 与 T_{NI} 值随着主链的柔性增加而下降。

表 7.9　主链的柔性对侧链高分子液晶的影响

R— = —(HC)$_2$O—C_6H_4—C(=O)—O—C_6H_4—OCH_3

化合物	30	31	32
主链	CH_3—C(—CH_2—)—C(=O)—O—R	H—C(—CH_2—)—C(=O)—O—R	—O—Si(H_3C)—CH_2R
相转变温度/℃	g 96 N 121 I	g 47 N 77 I	g 15 N 61 I

另一个与主链有关但与其结构无关的重要因素是整个主链的平均大小，即聚合度（$\overline{DP}$）及不同长度链的分布，后者的影响较小。液晶相转换温度及 T_g 值随$\overline{DP}$值增加而上升，可是一旦达到某个$\overline{DP}$值，通常在 100 左右，T_i 和 T_g 就维持定值。表 7.10 中化合物 33～36 都达到近似的聚合度。增加主链的立构规整性主要是影响结晶的熔点，熔点随规整性的提高而增加，但不会影响清亮点，因此会减小液晶温度范围。

表 7.10　聚合度对侧链高分子液晶的影响

—O—Si(H_3C)—$(CH_2)_6$O—C_6H_4—C(=O)—O—C_6H_4—CN

化　合　物	$\overline{DP}$	相转变温度/℃
33	40	g 2 S_A 128 I
34	55	g 9 S_A 137 I
35	84	g 13 S_A 142 I
36	107	g 14 S_A 145 I

7.3.2　侧链高分子液晶的化学合成

主链高分子与侧链高分子，这两种性质不同的高分子的制备方法不同，主链高分子经过缩合聚合制造而成，侧链液晶高分子则大都是通过单体（一般为液晶基元取代的烯类单体）的链式聚合或高分子反应制造的。一般说来，烯类单体的链式聚合容易产生高分子质量产物，分子质量分布和分子链的立体结构也有可能得到控制；利用缩合聚合制备高分子质量

产物则比较困难，分子质量分布和链立构也难以控制。

这里仅介绍侧链高分子液晶几种常见的合成方法。

1．丙烯酸酯类

丙烯酸酯类（SCLCP）通常由含刚性介晶基元（ML）的丙烯酸酯单体在引发剂作用下通过自由基聚合或与普通的丙烯酸酯进行自由基共聚反应制得。液晶单体由刚性的有机醇（酚）与丙烯酰氯经酰氯化反应合成。邹友思等通过该合成路线合成了一种新型SCLCP[29]：

$$KO-C_6H_4-CH{=}N-C_6H_4-C_6H_5 \xrightarrow{CH_2{=}C(CH_3)-COCl} CH_2{=}C(CH_3)-CO-O-C_6H_4-CH{=}N-C_6H_4-C_6H_5$$

$$\xrightarrow{AIBN} \left[CH_2-C(CH_3)\right]_n-CO-O-C_6H_4-CH{=}N-C_6H_4-C_6H_5$$

该类聚合物也可以通过基团转移聚合获得[30]。基团转移聚合作为一种新的加聚方式，为丙烯酸酯类极性单体在室温下的控制聚合制备SCLCP开辟了新的途径。

2．有机硅类

有机硅类（SCLCP）的合成原理是硅氢加成反应。在铂催化剂作用下含氢硅油中的活泼氢与烯类液晶单体发生加成反应，从而生产SCLCP[31]：

$$Me_3SiO\left[Si(CH_3)(H)O\right]_nSiMe_3 + CH_2{=}CH-CH_2-O-C_6H_4-CO-O-C_6H_4-OCH_3 \longrightarrow$$

$$Me_3SiO\left[Si(CH_3)((CH_2)_3-O-C_6H_4-CO-O-C_6H_4-OCH_3)O\right]_nSiMe_3$$

值得注意的是，硅氢加成反应程度难以控制，很难实现100%的反应程度，同时还存在α-加成和β-加成两种方式。

α-加成：$-O-Si(CH_3)(H)- + CH_2{=}CH-$液晶单元 $\longrightarrow -O-Si(CH_3)(CH(CH_3)-$液晶单元$)-$

β-加成：$-O-Si(CH_3)(H)- + CH_2{=}CH-$液晶单元 $\longrightarrow -O-Si(CH_3)(CH_2CH_2-$液晶单元$)-$

对加成方式和反应程度与产物性质的关系还有待更深入的研究。

3. 环氧类

环氧类(SCLCP)液晶单体主要通过环氧氯丙烷与刚性有机醇(酚)类反应生成醚，再经开环聚合制得[32]：

$$\text{(环氧基)}-CH_2Cl + HO-C_6H_4-C_6H_4-OC_4H_9 \longrightarrow$$

$$\text{(环氧基)}-CH_2O-C_6H_4-C_6H_4-OC_4H_9 \xrightarrow{BF_3}$$

$$-\!\!\left[O-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2O-C_6H_4-C_6H_4-OC_4H_9}{\underset{|}{CH}}\right]_n\!\!-$$

环氧类液晶单体也可以与环氧树脂在扩链剂存在下共聚生成侧链液晶环氧树脂。

侧链高分子液晶还可以通过缩聚反应以及烯类液晶单体与苯乙烯、丙烯腈等共聚制备。

7.3.3　甲壳型高分子液晶[18,33,34]

1987 年中国化学家周其凤[35~37]首先提出甲壳型液晶高分子的概念，并引起液晶高分子科学界的广泛重视，现如今它已成为高分子领域相当活跃的研究方向。

甲壳型液晶高分子又称为刚性链侧链型液晶高分子，是一类液晶基元只通过一个共价键或很短的间隔基在重心位置(或腰部)与高分子主链相连的液晶高分子。从化学结构上看，甲壳型液晶高分子属于侧链型液晶高分子，可以通过烯类单体的链式聚合反应获得。而从液晶性和链刚性上看，甲壳型液晶高分子又与主要通过逐步聚合反应得到的主链型液晶高分子相似[35]。这些特点使得甲壳型液晶高分子独成系统，成为区别于主链型和侧链型的第三类液晶高分子。

对于侧链型液晶高分子，根据 Finkelmann 和 Ringsdorf(F-R)去偶合理论[38]，在主链和液晶基元之间加入柔性成分“柔性间隔”，可排除或减弱主链热运动对液晶基元有序排列的干扰，从而保证液晶基元排列有序(“去偶效应”)。不同于传统的侧链型液晶高分子和主链型液晶高分子，甲壳型液晶高分子的液晶基元通过腰部或重心位置与主链连接，在没有柔性段或柔性段足够短的情况下，刚性液晶基元在主链周围形成一鳞片状外壳，并迫使主链采取伸直构象。主链和侧基协同作用构成液晶相的基本结构单元，即使不采用柔性间隔基也能形成液晶，并表现出较高的分子链刚性。图 7.9 是在甲壳型液晶高分子概念指导下最早合成的一类刚性链侧链型液晶高分子。

甲壳型液晶高分子的概念与 F-R 去偶合理论是互为逆向的思维产物。根据 F-R 去偶合理论，可以设计合成具有较大柔性主链及较低相转变温度的侧链型液晶高分子；按照甲壳型液晶高分子概念的设想，得到的液晶高分子具有明显的分子链刚性，尽管从结构上液晶基元位于高分子链侧，但其性质却更接近于刚性主链型液晶高分子。因此，利用合成侧链型液晶高分子的方法合成具有主链型液晶高分子性质的甲壳型液晶高分子，对沟通侧链型液晶高分子与主链型液晶高分子、深入阐明液晶高分子的分子结构与性能间的关系具有重要

$R^1 — =H—、CH_3—$

$R — = C_nH_{2n-1}—、C_nH_{2n+1}O—、CN—、Cl—$

图 7.9 早期合成的刚性链侧链型液晶高分子

意义。

法国科学家 F. Hardouin 和 Keller 等[39]首先利用小角中子散射技术研究了以柔性聚硅氧烷为主链，对苯二酚双(4′-丁氧基苯甲酸)酯液晶基元为侧链的甲壳型液晶高分子，从分子链尺度上证实了该类聚合物的甲壳型结构，并认为柔性间隔基过长将引起甲壳型结构的崩塌。英国科学家 G. W. Gray 等[40]、S. Cherodian 等[41]也对甲壳型液晶高分子产生了兴趣并做了大量工作。他们的工作也都为甲壳模型提供了佐证。

甲壳型液晶高分子在性质上与刚性较大的主链型液晶高分子相似，而与柔性侧链型液晶高分子不同，主要表现在以下几个方面：

(1)甲壳型液晶高分子普遍具有较高的玻璃化转变温度(T_g)及清亮点温度，分子长径比较大，某些甲壳型液晶高分子一定条件下可形成溶致性液晶。

周其凤等[37,42]合成了如下聚合物，并对其进行了研究。单体和聚合物的性质分别列于表 7.11 和表 7.12。

表 7.11 单体的性质

R	相转变温度/℃	R	相转变温度/℃
H	C 88 N 95 I	CN	C 216 N 257 I
CH_3	C 123 N 128 I	OCH_3	C 184 N195 I
C_2H_5	C 106 (N 102)I	OC_2H_5	C 150 N 168 I
C_4H_7	C 44 S 96 I	OC_4H_9	C 109 S 130 N 167 I

表 7.12 聚合物的性质

R	数均相对分子质量×10^{-4}	玻璃化温度/℃	清亮点/℃
H	5.4	170	大于 300
CH_3	7.7	172	大于 300
C_2H_5	6.8	160	大于 300
C_4H_7	2.8	130	大于 300

续表

R	数均相对分子质量×10^{-4}	玻璃化温度/℃	清亮点/℃
CN	—	200	大于 300
OCH_3	13	160	大于 300
OC_2H_5	4.5	130	大于 300
OC_4H_9	24	80	大于 300

在这个系列聚合物分子中，刚性液晶基元与主链间只有一个共价单键相连。从表 7.11 和表 7.12 可见，该系列高分子与其他腰接型高分子一样，有很强的向列相倾向。不管单体属于向列相还是近晶相，它们的聚合物都是向列相的。而且，所有聚合物向列相的清亮点都很高。

(2) 甲壳型液晶高分子其液晶相经剪切取向可以得到刚性链液晶高分子特征性的条带织构[43]。陈寿羲等[44]研究发现某些侧链型液晶高分子可以在很宽的温度范围内呈现向列相的纹影织构，并在一定的条件下形成剪切诱导条带织构和固化诱导条带织构。说明它们的链性质与主链型高分子液晶相似，而不同于尾接型侧链高分子液晶。

(3) 宛新华等利用粘度法和静态光散射法研究甲壳型液晶高分子稀溶液粘度性质和高分子链在稀溶液中的持久长度，发现它们在溶剂 THF 中取蠕虫状链构象，构象保持长度约 12nm，大大高于柔性链高分子的相关值，而与主链型热致液晶高分子相当，但低于高度刚性的溶致高分子液晶(见表 7.13)。

表 7.13　一些高分子的构象保持长度

柔性高分子	
聚酰胺-66	约 1nm
聚酯 PET	约 5nm
溶致液晶高分子 PPTA	约 30nm
主链型热致液晶高分子	约 17nm
HBA-HNA 共聚酯	约 6～9nm
刚性链侧链型液晶高分子	约 12nm

大量理论和实验结果说明，甲壳型液晶高分子虽然在化学结构上属侧链型液晶高分子，其性质却更加接近刚性链或半刚性链的主链型液晶高分子。因此，甲壳型液晶高分子的概念和模型的建立，为寻找一条用链式聚合方法制得具有性质与主链型液晶高分子相似的侧链型液晶高分子，从而获得高强度高模量材料铺平了道路。这无疑具有重要的科学意义。

从概念和模型的提出到十几个系列数百种甲壳型液晶高分子单体及聚合物出现并被比较系统地研究，甲壳型液晶高分子的发展已走过了 20 多个年头。不仅积累了大量而丰富的数据和知识，更为科学界提供了理论创新和思维方法的新例证。

7.4　液晶离聚物

液晶离子型聚合物(离聚物)是一类带有离子，并具有液晶性质的聚合物。一般是在液晶聚合物中引入离子基团，如磺酸基、羧基、铵基等，使其既具有离聚物的特性，又具有液晶

聚合物的特性，把离聚物的性能和液晶聚合物的优秀性能合二为一。它将发展成液晶高分子的重要分支。

离聚物的研究始于20世纪50年代。近年来，随着离聚物合成技术的发展，对离聚物研究的不断深入，应用范围也不断扩大。液晶离聚物的研究要晚一些，含磺酸基团的液晶离聚物最早报道的是1988年Salamone[45]报告的主链带有悬链磺酸离子的液晶离聚物。1992年Zentel等人报道了具有氧化-还原特性的二茂铁类铁电液晶离聚物。1993年Pilati等人也对主链带有悬链磺酸离子的液晶离聚物有过报道。随后，我国学者对主链带有悬链磺酸离子的液晶离聚物作了更为深入的研究，并颇有建树。

1992年以来，Plesko、Philips等[46,47]对含有羧基的热致液晶做了系列报道，Zhao等对含有羧酸盐的液晶离聚物也做了大量报道。含羧酸的液晶常用于自主装，例如含氢链的自主装体系、超分子体系。

1991年Ujiie等[48]报道了侧链带有铵离子的液晶离聚物。随后，Al-Salah、Kijima、Tong等对带有铵离子的主链、侧链液晶离聚物做了详细报道。带有铵基的液晶离聚物主要用于超分子液晶领域。

目前液晶离聚物最主要的就是上述三类，此外还有非共价键配合物。张宝砚[49]在《液晶离聚物》一书中对各类液晶离聚物的研究成果和最新进展做了详尽的阐述。

液晶离聚物既可以作为新型的高分子材料单独使用，也可以作为非共价键配合物、聚合物共混物和复合材料的新型助剂，还将在压电、光电、导电材料等领域发挥重要作用。

7.5 高分子液晶的应用

7.5.1 高强度高模量材料

分子主链或侧链带有液晶基元的高分子液晶，在外力场容易发生分子链取向。利用这一特性可制得高强度高模量材料。例如，聚对苯二甲酸对苯二胺(PPTA)在用浓硫酸溶液纺丝后，可得到著名的Kevlar纤维，比强度为钢丝的6～7倍，比模量为钢丝或玻纤的2～3倍，而比重只有钢丝的1/5。这种纤维可在−45～200℃使用，阿波罗登月飞船软着陆降落伞带就是用Kevlar-29制备的。Kevlar纤维还可用于防弹背心，飞机、火箭外壳材料，及雷达天线罩等的制备[50]。

如果说芳纶(我国称Kevlar纤维为芳纶)的发明还有它的偶然性，聚芳族杂环液晶高分子的发明则完全是精心计划和周密分子设计的结果。1961年已经发现的芳杂环高分子聚苯咪唑(PBI)具有很好的耐热性，但其力学性能一般。随后于1977年，美国空军航空实验室推出了高强度、高模量、耐高温的聚苯并噻唑(PBZ)纤维。而几乎与此同时，他们也开展了对聚苯并噁唑(PBO)的研究，可惜的是，美国空军航空实验室没有获得PBO的最终胜利，PBO的先驱J. F. Wolfe等也没有亲自取得PBO的最后成功。20世纪90年代后Dow化学公司与东洋纺合作，成功地生产出了液晶PBO纤维，并以Zylon的商品名推出。Zylon具有十分优异的性能，具有2倍于Kevlar的强度和模量，分别达518 GPa和300 GPa左右，热分解温度达650 ℃，而只有由液晶高分子制得的纤维才能获得如此接近理论极值的性能[51]。

7.5.2　液晶自增强塑料

以芳族聚酯高分子液晶为代表的高分子热致液晶，在熔融状态下具有液晶性，可以像普通热塑性塑料一样成型加工，正好弥补了溶致液晶高分子的不足。这类热致高分子液晶制成的超级工程塑料具有一系列优良的综合性能，例如高强度高模量的力学性能，突出的耐热性，极小的线膨胀系数和成型收缩率，优良的阻燃性，优良的电性能，良好的耐化学腐蚀性，耐老化，耐辐射，优良的成型加工性能等。正是由于这些优异的性能，使得这类材料在电子器件、航天航空、汽车、机械、化工、光纤通信和家用电器等领域获得日益广泛的应用。

我国洪定一等[52]研究了 PET-60PHB 共聚酯体系。用核磁共振（NMR）、示差扫描量热（DSC）等方法对其结构和液晶性进行了分析。结果表明，聚合物 PET-60PHB 是 PET 和 PHB 的无规共聚酯，属向列型热致液晶。加工试验表明，该共聚酯具有优良的加工流动性，其力学性能、耐热性能及电绝缘性均达到或超过了国外同类产品水平，其中拉伸强度超过 600MPa，热膨胀系数接近于陶瓷的数值，这两项独特性能展示了此液晶共聚酯作为工程塑料所独具的广泛应用前景。

又如高分子液晶作为优异的表面连接材料可应用于印刷线路板表面。另外，大直径的高分子液晶棒还是替代建筑用钢筋的候选材料，与钢筋相比具有质量轻、柔韧性好、耐腐蚀的优点，更重要的是它的极低的膨胀率可以大大减小由温度变化产生的内应力。高分子液晶的低粘度和高强度性质在作为涂料添加剂方面也得到应用。加入高分子液晶的涂料粘度下降，因此可以使用更少的溶剂，以减少污染，降低成本。加入高分子液晶后，涂料成膜后的强度也有较大增加[53]。

7.5.3　原位复合材料

热致液晶聚合物（TLCP）与热塑性聚合物（TP）熔融共混过程中，由于液晶高分子具有易取向等特点，使共混物熔体在加工剪切应力下注射或挤出成型过程中，液晶微区取向成微纤结构，而这种结构在制品冷却时是原位形成的，故称为“原位复合材料”[54,55]。1987 年，Kiss[49]最先提出这个概念。易于加工和原位增强的优越性使其成为近年来研究的热点之一。

与普通的纤维增强树脂复合材料相比，高分子液晶原位复合材料具有成型工艺简单，加工设备磨损小，能耗低，效率高等特点。此外还改善了加工流动性，提高了材料性价比[56]。目前，国外已推出许多液晶聚酯商业化产品，典型代表有 Xydar、Vectra、Ekonol 和 X7G 等。

李锦春[57]用 PET-PHB 与 PP 共混，以 PP-g-MAH（马来酸酐接枝 PP）为相容剂，制得液晶增强复合材料，其拉伸强度、弯曲弹性模量、断裂伸长均大于纯 PP。Chioa[58]等以 Vectra2A900 为增强剂，与 PP 共混，采用 EGMA（乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯）为相容剂，所得体系的力学性能，包括冲击强度均有大幅度提高。液晶聚合物形成微纤结构以及与基体材料良好的界面粘接性对复合材料的增强效果至关重要。后者可通过添加相容剂加以改善，前者则受多种因素，如液晶类型、液晶含量、加工工艺过程等的影响[59]。

然而由于结构上的差异，TLCP 与 TP 基本上都是不相容或弱相容的，导致共混体系中 TLCP 与 TP 之间界面粘结性较差，所以共混体系的最终力学性能还未达到根据混合定律

所预期的指标[60]。

7.5.4 液晶高分子在色谱分离中的应用

有机硅聚合物以其良好的热稳定性和较宽的液态范围作为气液色谱的固定相应用已经有很长历史，如聚二甲基硅烷和聚甲基苯基硅烷分别为著名的 SE 和 OV 系列固定相。当在上述固定相中加入液晶材料后，即成为分子有序排列的固定相。固定相中分子的有序排列对于分离沸点和极性相近、而结构不同的混合物有较好的分离效果，原因是液晶材料的空间排布有序性参与分离过程。

液晶固定相是色谱研究人员重点开发的固定相之一。采用硅氧烷作为骨架的侧链高分子液晶可以单独作为固定相使用，小分子液晶的高分子化克服了在高温使用条件下小分子液晶的流失现象。高分子液晶作为色谱固定相需要解决的问题包括降低聚合物的玻璃化温度和拓宽液晶态的温度范围等内容。

与侧链液晶聚硅氧烷类似，侧链液晶聚丙烯酸酯也可以作为高效色谱固定相，将其涂渍于玻璃毛细管上制得气相色谱柱，能够较有效地把多种芳烃混合物或异构体分离开，如表 7.14 中所列的几种液晶聚丙烯酸酯，可用作色谱固定相来分离联苯、萘、芴、菲、蒽、酚、苯甲酸异构体和苯甲酸酯的同系物等。但是必须注意，与液晶聚硅氧烷固定相相比，液晶聚丙烯酸酯固定相的热稳定性略差，因此只有在较低的色谱柱温度下才显示出较高的色谱分离能力，亦即它主要适用于沸点较低体系的分析与分离。

表 7.14 作为气相色谱固定相的聚丙烯酯的液晶相转变温度和分离能力

$-[CH_2-CH(COOCH_2CH_2O-C_6H_4-COO-C_6H_3(R1)-N{=}N-C_6H_4-R2)]_n-$

R1	R2	数均相对分子质量	液晶相变温度/℃	色谱温度/℃	分离混合物
CH_3	OCH_3	6400	G 75 N 246 I	130	二苯甲烷、联苯、对二乙苯、甲氧萘、芴、邻三联苯、三苯甲烷、菲、蒽
CH_3	OC_4H_9	5700	G 69 N 230 I	150	3 种甲苯甲酸异构体
H	OCH_3	8700	G 70 N 270 I	150	1-萘酚，2-萘酚
H	OC_4H_9	13000	G 85 N 291 I	135	苯甲酸的甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、戊酯和己酯共 6 种

傅若农等合成了冠醚液晶高分子 PSC-3，并用于毛细管气相色谱固定液，使用温度范围宽，柱效高，易涂渍[61]。

手性液晶的引入对光学异构体的分离提供了一种很好的分离工具。随着交联、键合等手段的采用，聚合物液晶固定相正广泛应用于毛细管气相色谱、超临界色谱和高效液相色谱中[62]。

7.5.5 在图形显示和信息储存方面的应用

液晶高分子在电场作用下从无序透明态到有序不透明态的性质，使其可用于显示器件。

1986 年，J. W. Doane 等[63]最早提出在固化的聚合物中分散小分子液晶(PDLC)的方案。此后展开了许多研究，至今持续不断。

聚合物分散液晶是将小分子液晶与高分子化合物在一定条件下经聚合反应，形成的一种综合性能优异的膜材料。其特点是微米级的液晶微珠均匀地分散在高分子网格上，利用液晶分子的各向异性获得膜材料特殊电光响应特性。具体地说，在不加电时，液晶分子呈现无序状态，入射光线被强烈散射，薄膜不透明。当外加电场时，可使液晶分子的指向矢与薄膜表面呈垂直排列。如果选择的液晶与聚合物的折射率基本匹配，入射光不发生散射，薄膜呈透明状态。而且随电压变化，在散射态和透明态之间可得到一定的灰度。这就是 PDLC 可作为显示器的原理。

PDLC 的制备方法大体可分为相分离法和微胶囊法，早期多为微胶囊法[64,65]，现在应用较多的是相分离法[66~68]。

相对于传统显示器件来说，聚合物分散型液晶显示器具有很多优点，例如不需偏振片和取向层，制备工艺简单，易于制成大面积柔性显示器等。目前在显示方面用得不多，但在光学调制器、电控窗玻璃、光阀等方面获得一定的应用。

热致侧链液晶高分子作为信息储存材料已引起广泛的重视。液晶高分子难于采用电寻址，一般利用其热-光效应实现光存储。通常采用聚硅氧烷、聚丙烯酸酯或聚酯侧链液晶，为了提高写入光的吸收效率，可在液晶高分子中溶进少许小分子染料或采用液晶和染料侧链共聚物。向列相、胆甾相和近晶相液晶高分子都可以实现光存储。

1987 年，Eich 等[69,70]提出了光致变色液晶高分子信息存储的光记录方法。该方法与热记录方法相比，具有可实现高分辨率与多重记录的优点[71]，所以光记录方法很快取代了热记录方法，而成为光致变色液晶高分子记录信息的主要方法。1988 年，Ikeda 等[72]又提出了光致变色液晶高分子信息存储的光诱导等温相转变方法。该方法与光记录方法的原理基本一致，也是通过激光照射已经取向的光致变色液晶高分子样品，使光致变色基团发生光异构化而诱导其附近区域的相转变来存储信息，不同之处在于此方法是先要将已经取向的光致变色液晶高分子样品加热到液晶相温度，然后用强度较弱的非偏振激光进行信息的写入。目前，光记录方法与光诱导等温相转变方法均是光致变色液晶高分子进行信息存储的常用方法。

光致变色液晶高分子材料作为可逆光信息存储材料具有有机光致变色材料及普通高分子光致变色材料无可比拟的优越性[73~76]。首先，光致变色液晶高分子具有高分子材料的优异的可加工性能。其次，可以实现信息存储的高分辨率及高信噪比。第三，它可以通过用远离其吸收带波长的光读取体系折射率的变化来实现信息的读出，因而可以完全消除破坏性读出问题。第四，其信息存储过程是在其玻璃化温度(T_g)以上进行的，存储完毕后降温至 T_g 以下，因此使信息存储的热稳定性大大提高，甚至可以实现永久存储。第五，由于偶氮等光致变色基团具有很好的抗疲劳性，因此可以实现多次重复擦写信息。可见，光致变色液晶高分子是非常有应用前景的可逆光信息存储材料。

采用激光寻址写入图像，可在明亮的背景上的显示暗的图像，并可存储较长时间。Hirao 等利用有电光效应的高分子液晶，制备出了电记录元件[77]。

Eich 用含有对氰基苯基苯酸酯和对氰基苯基偶氮苯液晶基元的聚丙烯酸酯，以激光照射经摩擦平行取向的样品，实现了全息记录。选用的液晶高分子膜厚为 10μm，全息条纹分

辨率达到 3000 线/mm，容量达 1GB/cm^2。侧链液晶高分子用于存储显示，其寿命长，对比度高，存储可靠，擦除方便，因此有极为广阔的发展前景。

7.5.6 非线性光学液晶高分子[78]

液晶高分子，特别是侧链型液晶高分子，是很有前途的非线性光学材料，因为这类高分子具有易在分子中引入具有高值超极化度和非线性光学活性的液晶单元，易在外电场的作用下实现一致取向，且易加工成形等鲜明特点。

中科院化学研究所的谢萍[79]等合成了几种具有液晶态特征的功能梯形聚硅氧烷，包括β-二酮、席夫碱、偶氮 3 种类型的侧链“鱼骨形”液晶高分子和相应的络合型液晶高分子以及挂接发色团的非线性光学梯形高分子。此种“鱼骨形”液晶高分子与小分子液晶组成高分子网络液晶型的复合物，表现出有趣的正性或负性两种不同的电光响应行为。非线性光学梯形高分子的极化膜表现了稳定的极化诱导取向。

在信息科学中大有作为的另一类液晶高分子是铁电性液晶高分子，某些含有手性中心的液晶高分子可形成手性近晶性液晶态，如 S_C^*、S_I^*、S_F^* 等。这些聚集状态满足铁电性在分子和材料对称性上的要求，都表现有铁电性。铁电性液晶高分子的潜在应用领域包括显示器件、信息传递、热电检测以及非线性光学器件等[80]。

液晶还可应用于光导液晶高分子。光导体是指在光的照射下电导率会显著改变的一类物质。咔唑是一种著名的光导活性物质，含有咔唑为侧基的高分子因而也具有光导性，如图 7.10 所示的聚乙烯咔唑、3,6-二溴代聚乙烯咔唑和聚 2-乙烯-*N*-乙基咔唑等。在暗处，它们是绝缘体，但是在紫外光照射下，它们的导电性会显著增加。聚乙烯咔唑已经用于电子照相和静电复印中，还可以与热塑性薄膜结合用作全息记录材料。

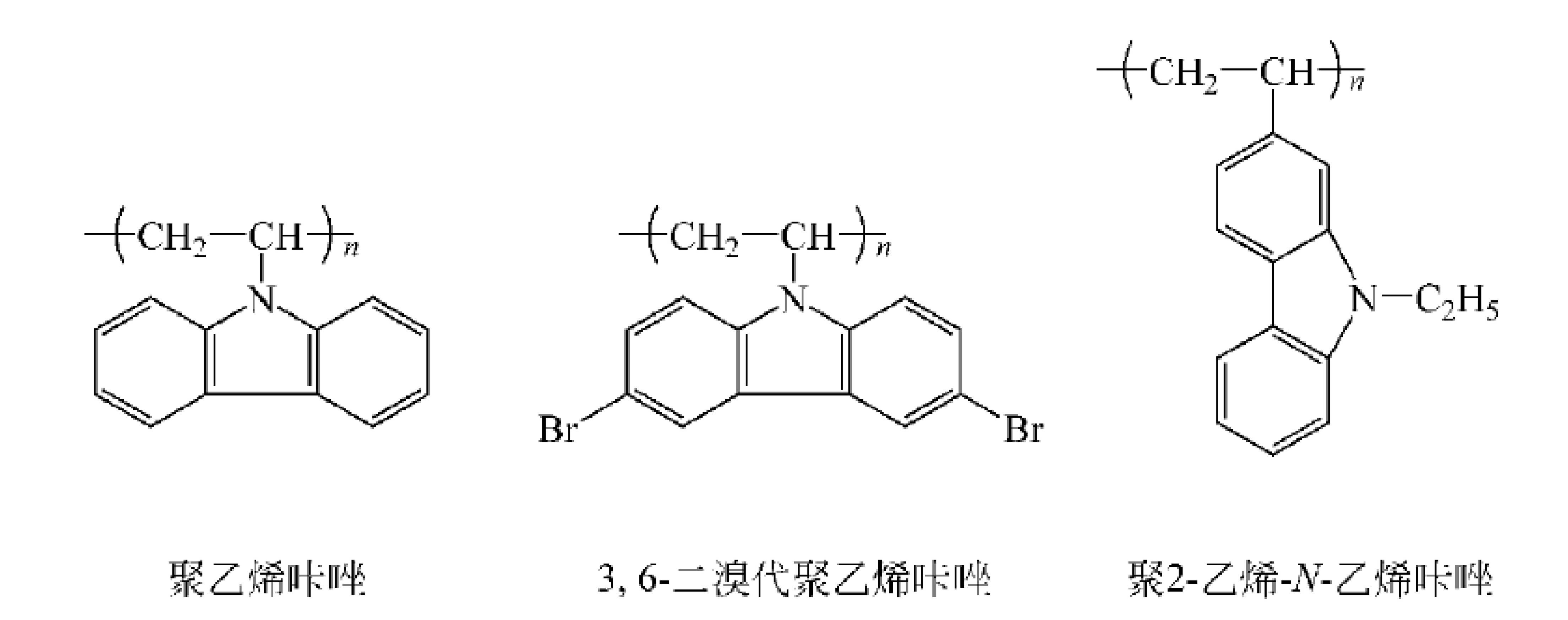


图 7.10 含咔唑侧基的侧链高分子

YAG 激光器发出的波长为 1.06μm 的近红外线通过非线性光学介质后，透过光除原波长光线外还发现了波长 0.53μm 的绿色光，这种使入射光频率增加 1 倍的现象称为激光倍频现象。现在使用的非线性光学材料大多为无机晶体，如 KDP、铌化锂和石英等。利用液晶高分子组成 NLO 宾主体系或 NLO 小分子键接到液晶高分子侧链上，可制得非线性光学材料。Shen 等发现在液晶高分子主链上接上某种二色性染料可制得高偏振、高透明以及二色性和热湿稳定性都好的偏振薄膜[81]。

7.5.7　液晶高分子膜[78]

细胞膜是细胞的重要组成部分，它起着把外环境和内环境分隔开的作用。为了让离子能扩散穿过，并让气体进行内外交换，细胞膜应该具有选择的功能。细胞膜是由脂类和蛋白质组成的双层膜。脂类分子由磷脂和甾醇构成且形成双分子层，其化学结构式和溶解特性见图 7.11，其中 R 和 R′链通常含 14～18 个碳原子。而蛋白质分子被吸附在亲水基团上形成上下两个蛋白质层，这实际上类似近晶相结构。此外，细胞膜的重要结构部分——质膜以及细胞核中的 DNA 和 RNA，实质上也是胆甾相液晶高分子[82]。

$$NH_2-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{P}}(-O)-CH_2-CH(-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R)(-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R')$$

可溶于水的部分　　不溶于水的部分

图 7.11　磷脂的化学结构式和溶解特性

而由高分子与低分子液晶构成的复合膜同样可以具有选择渗透性，从而广泛用于许多工业领域，例如离子交换膜、氧富集膜、电荷分离膜、脱盐膜、人工肾脏透析膜等。这种功能膜易于制备成较大面积，具有一定强度，有良好的渗透性，而且对电场，甚至对溶液 pH 值有明显响应[83]。

将高分子材料聚碳酸酯（PC）和小分子液晶 *N*-(4- 乙氧基苯次甲基)、4′-丁基苯胺（EBBA）按 40-60 混合比制成复合膜，可以用于 n-C_4H_{10}、i-C_4H_{10}、C_3H_8、CH_4、He 和 N_2 的气体分离。在液晶相，气体的渗透性大大增强，而且更具有选择性。控制加在上述复合膜上的外电场，将改变液晶高分子的排列方向，因而改变气体的透过率。适当设计这类复合膜还可以有效地分离或富集混合气体中的某一成分[84]。高分子聚合物液晶冠醚复合膜在紫外和可见光照射下，金属离子 K^+ 会发生扩散，复合膜的这一奇异功能可以用于人工肾脏和环境保护[85]。

周长忍等[86]用顺丁橡胶、丁苯橡胶及聚乙烯与带有 $CH_2═CH—$端基的液晶化合物共混，溶液浇铸法成膜，橡胶-液晶复合膜利用 S_2Cl_2 蒸气交联。用体积法测定膜的透气性，结果发现，制得的复合膜在 50℃以下有很好的富二氧化碳性能。在此实验条件下，N_2、O_2 的透过系数很小，而 CO_2 的透过系数为 $2.0\sim4.0\times10^{-8}cm^3(STP)\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot cmHg)$。

总之，液晶高分子由于其区别于其他高分子材料的流变性能，各向异性以及良好的热稳定性，优异的介电、光学和机械性能，以及它的抗化学试剂能力、低燃烧性和极好的尺寸稳定性，在诸多领域日益受到重视，获得了越来越广泛的应用。

参 考 文 献

[1]　Bawden F G，Pirie N W. Proc Roy Soc，Ser B，London. 1937，123：274
[2]　Elliott A，Ambrosc E. J Discuis Foraday Soc，1950，9：246

[3] Onsager L,Ann N Y. Acad Sci,1949,51:627
[4] Flory P J. Proc Roy Soc Ser A London,1956,234:73
[5] Kwolek S L. US Patent,3671542. 1972;US Patent 3619587. 1974
[6] Kwolek S L,Morgan P W,et al. Macromolecules,1977,10(6):1390
[7] Wolfe J F,Arnold F E. Macromolecules,1981,14:915
[8] Wolfe J F,Loo B H,Arnold F E. Macromolecules,1981,14:925
[9] Choe E W,Kim S N. Macromolecules,1981,14:920
[10] 姜丽萍,王久芬. 液晶聚合物的研究进展. 华北工学院学报,2000,21(4):328~333
[11] 张海良,谭松庭,朱志强. 含柔性间隔基液晶聚酯合成的新途径. 高等学校化学学报,1997,(11):1893~1896
[12] 张海良,贺小华,王霞瑜. PET/HTH-6 热致液晶有规嵌段共聚物的合成与表征. 湘潭大学自然科学学报,1997,1:71~76
[13] Ignatious F, Lu C. Liquid crystalline block copolymers containing rigid units and flexible ethylene tereph thalatesegments. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1995, 33: 1329~1340
[14] 吴大诚,刘谊斌,李瑞霞,等. 低分子量芳香族热致液晶聚(对羟基苯甲酸-对苯二甲酸双酚 A 酯)的研究. 高分子学报,1994,4:405~410
[15] 张慧卿,杜新宇,刘德峰,等. 液晶嵌段共聚物 PET/60 PHB-b-PC 的合成及结构与性能. 高分子学报,1998,1:54~59
[16] Kuhfuss H T,Jackson W J Jr. US Patent,3778410.
[17] 解孝林. 主链高分子液晶材料的困境及对策. 大自然探索,1998,17(2)
[18] 周其凤,王新久. 液晶高分子. 北京:科学出版社,1984
[19] Tomalia D A,Baker H,Dewald J,et al. J Polymer,1985,17:117
[20] Tomalia D A,vaker H,Dewald J,et al. Macromolecules,1986,19:2466
[21] Newkome G R,Yao Z,Baker G R,et al. J Org Chem,1985,50:2004
[22] Percec V,Kawasumi M. Macromolecules,1992,25:3843
[23] 张其震,孙继润,崔利,等. 高等学校化学学报,1997,18:158
[24] Collyer A A. Liquid Crystal Polymers, From Structure to Applicatipn. London: Elsevier Applied Science,1992. 354
[25] Shibaev V P,Plate N A. Pure Appl Chem,1985,57(11):1589
[26] Kostromin S,Shibaev V P,Plate N A. Liq Cryst,1987,2(2):195
[27] Hessel F, Finkelmann H. Polymer Bull,1985,14:375
[28] Keller P,Hardouin R,Mauzac M,Achard M. Mol Cryst Liq Cryst,1988,155:71
[29] 邹友思,等. 高分子材料科学与工程,1996,12(4):36
[30] Webster O W,et al. J Am Chem Soc,1983,105:5706
[31] 张其震,等. 高等学校化学学报,1994,15(8):1240
[32] Akiyama E,et al. Makromol Chem Rapid Commun,1993,14:251
[33] 汤慧,宛新华,范星河,陈小芳,周其凤. 甲壳型液晶高分子研究进展. 高分子通报,2005,4:58
[34] 周其凤."甲壳型"液晶高分子研究进展. 中国科学基金,1994,8(4):256~261
[35] Zhou Q F,Li H M,Feng X D. Macromolecules,1987,20:233
[36] 周其凤. 高分子通报,1991,3:160
[37] Zhou Q F,Wan X H,Zhu X L,Zhang F,Feng X D. Mol Cryst Liq Cryst,1993,231:107
[38] Finkelmann H,Ringsdorf H,Wendorff H J. Makromol Chem,1978,179:273
[39] Hardouin F,Mery S,Achard M F,Noirez L,Keller P. J Phys,1991,11,1:511
[40] Gray G W,Hill J S,Lacey D. Mol Cryst Liq Cryst,1991,197:43

[41] Cherodtan A S,Hughes N J,Richardson R M,Lee M S,Gray G W. Liguid Crystals,1993,14：1667
[42] Zhou Q F,Zhu X L,Wen Z Q. Macromolecules,1989,22：49
[43] Xu G Z,Wu W,Xu M,Zhou M. J Polym Sci B,1993,31：229
[44] 武长城,谷勤翠,陈寿羲,黄勇. 高分子学报,2004,4：518
[45] Salamone J G,Li C K,Clongh S B,et a1. A liquid crystalline ionomer. Polymer Preprints,1988,29(1)：273～274
[46] Roche P,Zhao Y. Side-chain liquid crystalline ionomers. 2. Orientation in a magnetic field. Macromolecules,1995,28(8)：2819～2824
[47] Plesko S,Phillips M L,Cassell R,et a1. Thermotropic ionic liquid crystals. Ⅳ. Structural effects in sodium methylpentanoates. J Chem Phys,1984,80(11)：5806～5813
[48] Ujiie S,Iimura K. Thermal properties and orientational behavior of a liquid-crystalline ion complex polymer. Macromolecules,1992,25(12)：3174～3178
[49] 张宝砚. 液晶离聚物. 北京：科学出版社,2009
[50] 吴大诚,谢新光,徐建军. 高分子液晶. 成都：四川教育出版社,1988. 322
[51] 王锦成,李光,江建明. 高分子液晶的应用. 东华大学学报(自然科学版),2001,27(4)
[52] 洪定一,吕占霞,马云谦,等. 热致液晶 PET/ 60PHB 共聚酯的合成和性质研究. 合成树脂及塑料,1995,3：1～3
[53] 赵文元,王亦军. 功能高分子材料化学. 北京：化学工业出版社,1996
[54] Gabor Kiss. Polymer Engineering and Science,1987,27(6)：410～423
[55] Weiss R A,Huh W,Nicolais L. Polymer Engineering and Science,1987,27(9)：684～691
[56] 周其庠. 液晶高分子(化工百科全书). 第 18 卷. 北京：化学工业出版社,1997. 681～699
[57] 李锦春. PP 与 PET/ PHB 共混液晶增强复合材料. 工程塑料应用,1997,25：1～2
[58] Chiou Y,Nemours D C. The new method of synthesis of liquid crystal. Polymer,1996,37：4099
[59] 封朴. 聚合物合金. 上海：同济大学出版社,1995
[60] 张卓等. 热致液晶聚酰胺/聚酰胺原位复合材料研究. 材料工程,2006,增刊 1,151～159
[61] 傅若农,景朋,顾峻岭. 冠醚液晶高分子在毛细管气相色谱中的应用. 分析化学,1993,21(8)：896～898
[62] 赵文元,王亦军. 功能高分子材料化学. 北京：化学工业出版社,1996
[63] Doane J W,Vaz N A,Wu B G,Zummer S. Applied Physics Letters,1986,48：269
[64] NCR Co. US Patent 3578844. 1963
[65] Elliott G. GB 15179/71. 1971
[66] Doane J W,Chidishimo G,Vaz N A. US Patent 4688900. 1987
[67] Vaz N A,Montgomery G P. J Appl Phys,1987,62：3161
[68] Wu B G,West J L,Doane J W. J Appl Phys,1987,62：3925
[69] Eich M,Wendorff J H,et al. Chem Rapid Commun,1987,8：59～63
[70] Eich M,Wendorff J H. Chem Rapid Commun,1987,8：467～471
[71] Tazuke S,Ikeda T,Reichmains E,Donnell J H. The Effects of Radiation on High Technology Polymers. ACS. Symposium Series 381. Am Chem Soc：Washington,D C,1989. 209～223
[72] Ikeda T,Horiuchi S,Karanjit D B,et al. Chem Lett,1988,10：1679～1682
[73] Ikeda T,Miyamoto T,Kuribara S,et al. Mol Cryst Liq Cryst,1990,188：207～222
[74] Ikeda T,Miyamoto T,Kuribara S,et al. Mol Cryst Liq Cryst,1990,188：223～233
[75] Ikeda T,Horiuchi S,Karanjit D B,et al. Macromolecules,1990,23：42～48
[76] Hvilsted S,Andruzzi F,Kulinna C,et al. Macromolecules,1995,28：2172～2183
[77] Hirao. Recording medium. US Patent,5800 950. 1998-09-01
[78] 王锦成,李光,江建明. 高分子液晶的应用. 东华大学学报,2001,27(4)：115

[79] 谢萍,李泽,张榕本.具有液晶相态特征的功能化梯形聚硅氧烷.高分子通报,1995,2:65～72
[80] Ke B,Vernon L. Photochromism. New York:New York University Press,1971.251～255
[81] The Polarizer films comprising aromatic liquid crystalline polymers comprising dichroic dyes in their main chains. US Patent,5746949.1998-05-05
[82] NeedhamJ. Biochemistry and Morophogenesis. London:Cambridge University Press,1950
[83] Kajiyama T,Washizu S,Tehayange M. Research into the separating materials. Polym Sci,1984,29:3955
[84] 尾山千里.新型液晶高分子复合膜的研究进展.工业材料,1986,34:31～33
[85] 覃军,潘贵横,蒋青等.1993年冬季液晶学术讨论会论文摘要集.深圳,1993.323～325
[86] 周长忍,林尚安.新型聚合物/液晶复合膜的研究Ⅱ.功能高分子学报,1995,2:155～160

第 8 章

超分子液晶

8.1 超分子化学与分子自组装[1~3]

超分子化学可定义为“分子之上的化学”，即超越分子的化学。它与分子化学的区别在于，分子化学主要研究原子之间通过共价键（或离子键）形成的分子实体的结构与功能，而超分子化学则研究两个或多个分子通过弱键相互作用结合而成的化学实体的结构与功能。“超分子”这一术语是由德国科学家 K. L. Wolf 等[4]于 20 世纪 30 年代提出的，当时用来描述由配位离子和带相反电荷的离子组成的化合物分子相互作用形成的高度组织的实体。超分子化学成为一门独立学科则始于 20 世纪 60 年代，由于在研究碱金属阳离子的配位化学时发现了几类作用力强而且选择性高的配体，使其得到迅猛发展[5~7]。后来法国的 J. M. Lehn 将这一研究领域发展为超分子化学。Lehn 在获得 1987 年诺贝尔化学奖的演说中将超分子化学定义为：研究两种以上的化学物种通过分子间力相互作用缔结而成的具有特定结构和功能的超分子体系的科学。

分子自组装是自然界的一个普遍现象。许多生物大分子如 DNA、病毒分子和酶等都是通过自组装过程，形成高度组织、信息化和功能化的复杂结构。在化学领域，分子自组装也是普遍存在的，如晶体生长、液晶形成、人工脂质双层的自发生成、金属配位化合物的合成、分子在表面上的有序排列等。分子自组装是指分子与分子之间靠非共价键作用力形成具有一定结构和功能的聚集体的过程。该过程是自发的，不需要借助于外力[8,9]。分子自组装与定位组装不同：在定位组装过程中，人工对各个分子的安置具有相对较大的控制能力；在分子自组装中，分子的安置和排列可能与定位组装一样重要，但是，一旦组装开始以后，其过程很大程度上是自然控制的。

形成分子自组装体系有两个重要的条件[10]：自组装的推动力及导向作用。非共价键的弱相互作用力维持了自组装体系的结构稳定性和完整性。一般而言，营造分子自组装体系主要有三个层次：第一，通过有序的共价键，首先结合成结构复杂的、完整的中间分子体；第二，由中间分子体通过非共价键的协同作用，形成结构稳定的大分子聚集体；第三，由一个或几个分子聚集体作为结构单元，多次重复自组织排列成有序分子组装体。超分子体系中的相互作用多呈现加和与协同性，并具有一定的方向性和选择性，其总的结合力可以不亚于化学键。分子识别就是这种弱相互作用结合的体现，它是形成高级有序分子组装体的关键。同时，大多数超分子体系还具有一个附加特征：它们具有内部调整能力以便进行错误校正，这是通常纯粹共价体系所达不到的。

分子和分子之间除共价键或离子键以外，还可能以非化学键形式发生一定的相互作用。这些相互作用与已知的化学键形式的作用不同，一般来说要比化学键形式的作用弱一些。

因此将这种相互作用称为弱键或非键相互作用。而形成超分子的主要原因就是分子间存在这些非键相互作用，这些作用包括氢键、范德华力、疏水力。

(1) 氢键　即氢原子通常容易与F、O、N等原子以共价键形成强极性键的共价化合物。这个共价键化合物上的氢原子还可以与另一个分子中具有孤对电子、电负性大、半径小的原子，如F、O、N等原子，形成具有X—H…Y形式的物质。这时氢原子与Y原子之间的定向吸引力叫做氢键，以H…Y表示。常见的如一个水分子中的氧原子容易和另一个水分子中的一个氢原子形成氢键(见图8.1)。

(2) 范德华力　最早是由荷兰科学家范德华在研究气体行为时提出的。他发现气相分子之间存在吸引和排斥的作用，用范德华方程校正实际气体对理想气体的偏离，因而称其为范德华力。

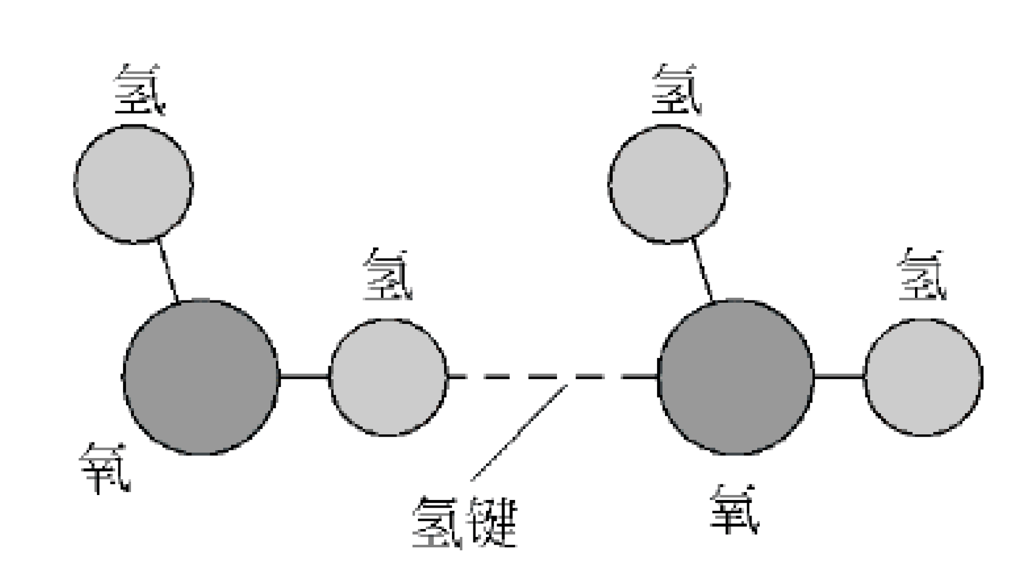


图8.1　水分子形成的氢键示意图

(3) 疏水力　为了减少有序水分子的数量，非极性分子如苯、环己烷等有聚集在一起形成最小疏水面积的趋势。人们将保持这些非极性分子聚集在一起的相互作用称为疏水相互作用，将它们之间的力称为疏水力。

随着对超分子液晶研究的不断深入，人们发现氢键可以诱导液晶相的形成。实际上，E. Bradfield与B. Jones[11]于1929年就观察到苯甲酸衍生物可通过羧基间的氢键形成液晶相超分子。但超分子液晶真正开始研究并取得发展是近十几、二十年的事。同时，超分子液晶的发展逐渐向生命科学靠拢，因为自组装和液晶是生命发展和细胞产生功能的先决条件。因此，目前利用分子间氢键，形成与细胞膜的磷脂具有相同结构的超分子液晶模拟生物系统的研究，也成为生命科学中的一个重要课题。

8.2　超分子液晶

超分子液晶是建立在分子间非键相互作用基础上的复合液晶体系，氢键、范德华力相互作用、静电相互作用、疏水作用等可用于超分子液晶的组装。氢键与共价键的显著区别是：共价键很稳定，只有在提供足够能量的条件下才能断裂；而分子间氢键具有动态可逆的特点，对外部环境的刺激具有独特的响应特性。

在各种弱相互作用中，由于氢键具有饱和性和方向性，因此在超分子液晶的研究中备受关注。实验发现氢键形成的复合物比偶极-偶极相互作用形成的复合物要稳定。氢键型超分子液晶最早是由Blumstein[12]观察到的。除了分子间氢键外，其他非共价键方式的相互作用也可用来制备超分子液晶，这些相互作用有电子供体-受体相互作用、离子相互作用和憎水相互作用。而在各种超分子液晶的形成中，利用分子间氢键，通过分子识别和自组装是最主要的，也是最重要的。因此本章将主要介绍基于氢键的超分子液晶。

对于通过氢键相互作用形成的超分子液晶材料，与氢键直接偶合的相关组分的互补性是呈现液晶性质的主要(但不是唯一)因素。氢键复合物的适当外形和稳定性也是要求的[13]。

对于氢键诱导超分子液晶的分类，目前并无定论。但基本上沿用传统分类法，分为氢键诱导的小分子(低分子质量)和高分子液晶。高分子液晶又根据液晶基元的不同，将其分为以下几类：主链型超分子液晶、侧链型超分子液晶、复合型超分子液晶、碟型超分子液晶等。

基于氢键的超分子液晶又可以分为开放型和闭合型两种[14]。开放型氢键超分子液晶是大量分子通过氢键形成的链状、层状或簇状分子聚集体(见图 8.2(a))；闭合型氢键超分子液晶则是由少量分子组装而成的具有完整结构的氢键复合物(见图 8.2(b))。

(a) 开放型　　(b) 闭合型

图 8.2　氢键的两种模式

8.2.1　完整结构的介晶复合物(闭合型氢键)

Bradfield 等[15]在研究苯甲酸衍生物时发现其液晶现象,并证明液晶态的形成是苯甲酸衍生物的分子间形成氢键所致,这是历史上第一个基于氢键的超分子液晶。

3,4,5-三烷氧基苯甲酰胺的液晶态的形成是由于分子间形成了氢键超分子结构。Lattermann 等[16]认为其二聚体结构 1 可以进一步堆砌成柱状液晶相,由于氨基可以随苯环的面扭转,不仅二聚体内部有氢键形成,二聚体之间也有氢键形成,以此来稳定柱状结构。红外光谱分析证明二聚体之间氢键作用的存在。如果在苯环的 2-位置上进行溴代得到的衍生物及 2,3,4-三烷氧基苯甲酰胺都不显示液晶性。

1

2,6-二酰氨基吡啶和 4-烷氧基苯甲酸通过二重氢键作用可以形成 2 的长分子结构。当 $m=4$ 和 $n=12$ 时,复合物呈长方片状的镶嵌织构。所有的复合物显示单向的液晶性并且具有相似的结构[17]。

2

由烷氧基苯甲酸(n=3,10,12)与非介晶的丁基对羟基安息香酸[18]、甲基对羟基安息香酸[19]之间的相互作用可形成氢键复合物3。这些复合物的引入利用了羧酸和酚的双重功能,它们既作为质子给体,也作为质子受体,形成二重氢键。所有的复合物都显示高度有序的诱导近晶G相。

3

脂肪酸和芳香酸都可以与一个双取代或者三取代的三嗪衍生物通过分子间氢键相互作用形成盘状的超分子液晶。例如,月桂酸与一个双取代的三嗪衍生物形成复合物4[20];2,4,6-三芳氨基-1,3,5-三嗪与烷氧基取代的苯甲酸形成复合物5[21]。用示差扫描量热仪(DSC)和偏光显微镜(POM)对6和7研究表明,复合物都显示液晶相。

4

5

众所周知,叶酸是具有溶致液晶相的生物分子,而具有长烷基链的叶酸衍生物6显示热致液晶相[22~24]。6a和6b显示近晶相,6c显示热致的盘状液晶相。6a和6b的层状结构是因为形成了蝶呤的开放型带状聚集体7,而6c的盘状六方柱状相则形成了蝶呤的盘状聚集体8,这种聚集结构的差别在于氢键的动态特性的不同。

6　6a: n=6; 6b: n=11; 6c: n=18

7

8

早在 1989 年，Lehn 等[25]采用具有长烷基链的 2，6-二氨基吡啶和尿吡啶衍生物利用分子间的氢键制备了超分子液晶，相互作用的杂环之间形成三重氢键(见 9)。所有相互作用的纯组分都不显示液晶相。另外，所有的 1∶1 混合物都显示多态现象，但只有当(k，l=10，m=11，n=16)和(k，l = 16，m = 15，n = 16)时，混合物显示亚稳的液晶相。X 射线衍射(XRD)研究表明，形成六方柱状介晶相，柱体由盘状聚集体堆积形成，每一个盘状聚集体包括两个单元肩并肩排列的复合物。

Lehn 等[26]研究了基于分子间三重氢键的超分子液晶 10 的液晶性。结果表明，分子间以 1∶2 的比例复合时，形成三聚体，呈柱状液晶相。

k、*l*、*m*、*n* 对应烷基链上碳原子数

9

10

田颜清等[27]通过 4-丁氧基苯甲酸(4BA)与两个手性取代的苯乙烯基吡啶(VSZ 及 LSZ)衍生物间的氢键相互作用,合成了 2 个新的超分子液晶(图 8.3)。用 DSC、偏光显微镜研究了其液晶行为,并由红外光谱证实了分子间氢键的存在。形成的复合物 4BA-VSZ 具有手性近晶 C 相,而 LSZ 不是 S_C^* 相,但它们都是近晶相,都观测到了近晶相的扇形织构。这种液晶相的差异与手性碳相邻的碳原子结构有关。

扩展的介晶基团

n = 0, 4BA-VSZ; *n* = 1, 4BA-LSZ

图 8.3 两种氢键复合物(4BA-VSZ、4BA-LSZ)的分子结构

8.2.2 双亲体系(开放型氢键)

即使是不含棒状或盘状部分的分子也能形成具有液晶性的超分子体系,办法是引进双亲结构,把亲水与憎水部分隔开。双亲的氢氧化物,例如糖和多醇,呈现热致液晶特性[28,29]。这种化合物的一个基本特征是带长烷基链的苷单元,如化合物 11 所示。一个典型的例子是带烷基链的葡萄糖衍生物 12[30]。导入近晶相、六角形和立方形相取决于烷基链的数量。糖类脂 13,它的结构与细胞膜非常接近,表现出热致和溶致液晶相[31]。有意思的是分子堆积结构的形成取决于各个分子憎水部分不同的化学因素。

带烷基二醇的介晶化合物 14 和 15，显示了多种液晶相(图 8.4)[32,33]。化合物 14 由于形成氢键，显示稳定的近晶相[32]。当二醇部分在化合物 15 中作为侧链基团引入，由于在近晶相中纳米级相分离导致矩形柱状的生成。

图 8.4　含氢键的刚性棒状分子的分子设计

其实构成开放型氢键体系的不仅是双亲分子体系。例如，Li 等[34]制备的一系列含偶氮苯液晶基元的基于分子间四重氢键作用的开放型液晶超分子 16(图 8.5)就不属于双亲分子体系。他们研究了不同长度柔性间隔基($n=3,6,10$)对液晶性的影响。研究表明：当 $n=3$ 时，16 没有液晶性；当 $n=6,10$ 时，16 显示扇形结构的近晶相。

图 8.5 基于四重氢键的开放型超分子液晶

8.3 超分子聚合物

完整结构氢键液晶聚合物，例如主链、侧链、混合和网络结构，可由聚合物和小分子自组装而成，如图 8.6 所示。对于分子自组装结构，为得到新型动态功能材料，非共价键的引入是关键。

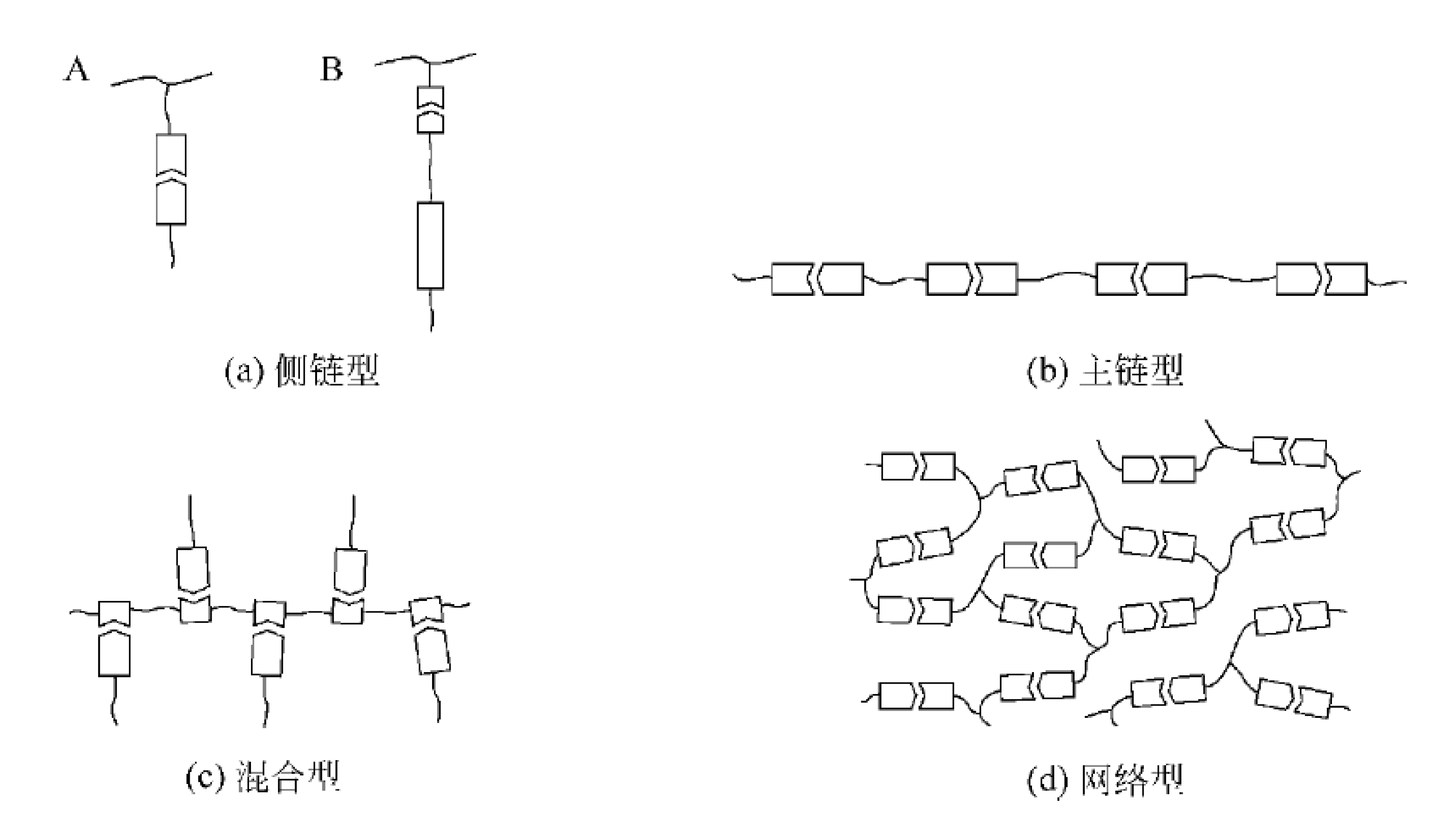


图 8.6 超分子聚合物的图示

8.3.1 侧链型结构

超分子氢键液晶的第一个例子是由含苯甲酸的聚丙烯酸酯，在侧链与苯乙烯基吡啶复合而成(复合物 17)，这项研究是由 Kato 等[35]完成的。超分子聚合物 17 直到 252℃都呈现向列相。现在已合成了基于聚丙烯酸酯与苯乙烯基吡啶的各种超分子复合物[36~42]。例如，在超分子聚硅氧烷 18 中，含手性非介晶苯乙烯基吡啶引入了铁电液晶性质[40]。含有 2,6-双氨基吡啶衍生物的聚甲基丙烯酸酯复合物 19，通过双氢键得到液晶柱状相[43,44]，在冷却时，从 85℃到 48℃进入介晶相，其中各组分不呈现柱状相。

17

18

19

氢键诱导侧链液晶高分子最大的特点就是制备上的方便，适当安排氢键供体与受体就能通过自组装方法得到一些新的分子结构；通过改变二元组成的比例或通过多元复合可实现复合物液晶性的可控调节。这为侧链液晶高分子的制备提供了一条新的途径。不同类型的氢键都可以用来制备氢键诱导侧链液晶高分子，这些体系包括羧基和吡啶环[45~47]，羧基和双胺基吡啶[48]，尿嘧啶和双胺基吡啶[49,50]，羧基和吡啶氮氧化物[51]，羧基和叔胺[52]等。

8.3.2　主链型结构

从小分子出发，利用它们互补的分子间氢键相互作用，通过分子识别和自组装过程可形成超分子主链液晶高分子。这时，分子间的反应类似于共价键的缩聚。

当二羧酸 20 与二吡啶 21、22、23 相互反应时，就可以得到 3 个氢键主链复合物。所有这 3 个复合物都呈现异构的向列相[53]，而它们初始的组分并没有液晶行为。对于 20-21 和 20-23 的复合物，向列相与各向同性的转变点只有很小的差别，而对于 20-22 复合物却很大（大约 25℃）。另外，由 20 和 21 得到的聚合物呈现近晶 A 相，这点可由偏振显微镜（POM）观测的焦锥扇形织构所证实。

HOOC—C₆H₄—(O—CH₂CH₂)₄—O—C₆H₄—COOH 20

21

22

23

8.3.3 混合型聚合物

氢键组分的结合，例如 2,6-双氨基吡啶引入聚酰胺结构，能够在它的骨架上，通过分子识别实现(图 8.7)[54~56]。这种聚酰胺和联苯羧酸构成的聚合复合物 24a，呈现近晶 A 相，直到 350℃以上还十分稳定。

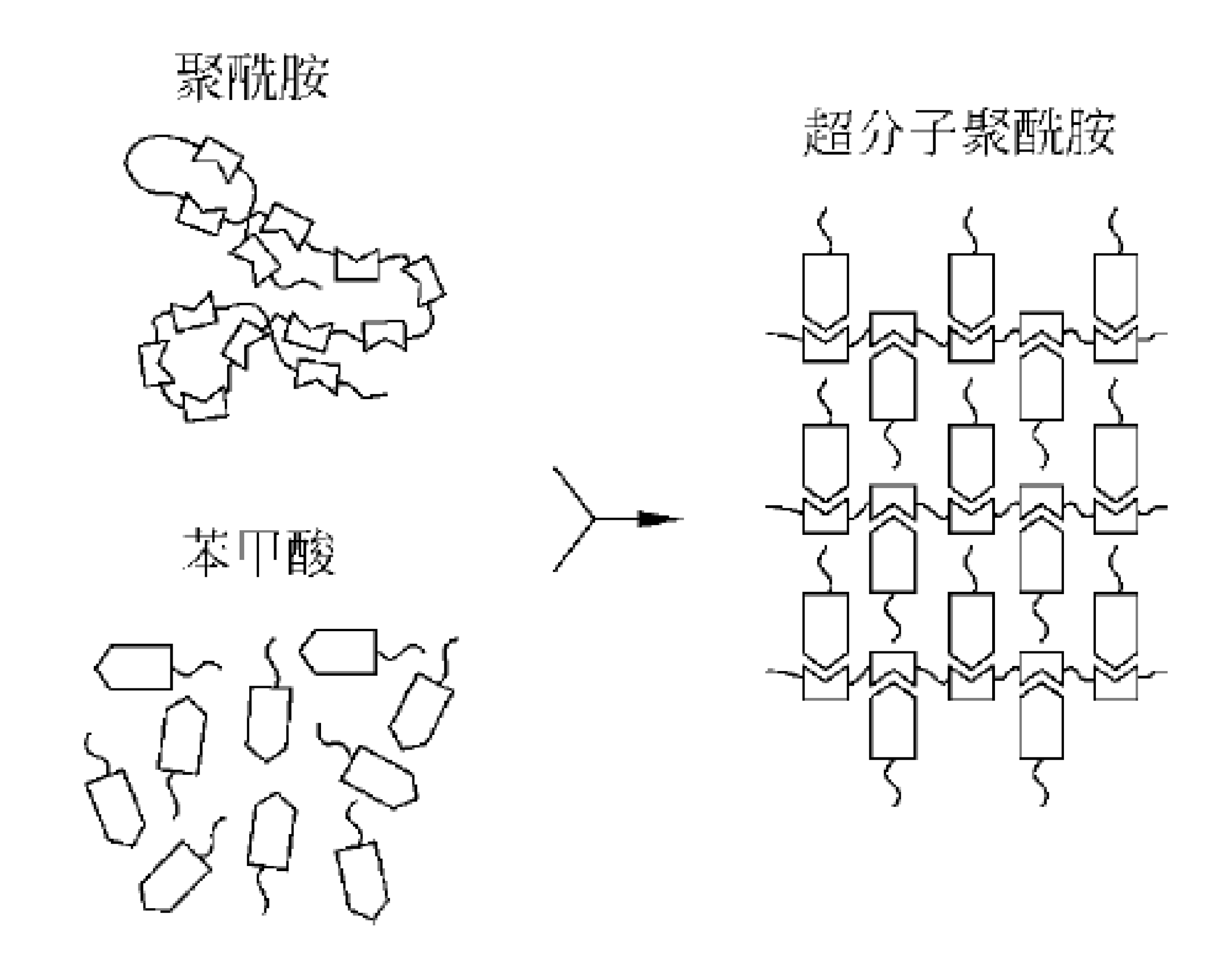


图 8.7 超分子聚酰胺 24 通过分子识别的自组装

24

24a：

R— = $CH_3(CH_2)_7O$—C₆H₄—

X— = H—

24b：

R— = $CH_3(CH_2)_{p-1}O$—

X— = Cl—、NO_2—、CH_3O—、CH_3—

三取代的苯甲酸与聚酰胺复合也导致液晶聚酰胺 24b 的生成。含吡啶基团与苯甲酸复合的超分子聚氨基甲酸乙酯已经制备[57]。

8.3.4 网络聚合物

氢键的一个重要特点是它的动态特性。氢键可以表现出结合与解离的可逆过程,因为它成键能量适中。如果能够人为控制这样的过程,一种新型动态功能材料就可以得到。人们已成功地制备了液晶网络高分子[58~61]。

利用聚丙烯酸酯和 4,4-联苯吡啶通过氢键自组装得到聚合物网络 25,呈现液晶行为[58]。如果网络结构是通过共价键高交联密度得到的,那么不可能有动态行为和液晶性质。应当注意到,这种氢键网络呈现可逆的相转变,如图 8.8 所示。当从各向同性状态冷却时,氢键又形成了,结果得到近晶 A 相。

25

G 84 S_A 205 I

图 8.8 超分子液晶网络的可逆相转变

低分子质量的化合物简单自组装也可以形成三维液晶网络。三氢键给予者 26 和 27 与两氢键的接受者 28 和 29,可以自组装成超分子介晶网络,虽然这些氢键组分是完全非介晶的。26 和 28 的复合物,呈现近晶 A 相,然而 27 和 28 形成的复合物在很宽的温度范围内可见到向列相。三氢键给予者 26 与三氢键接受者 30 形成液晶网络,144~162℃它们显示近晶 A 相。这种结构行为可以利用有利构象的概念上加以解释。多功能组分和双功能刚性棒状分子,经超分子自组装生成近晶相和向列相网络,如图 8.9 所示。由手性组分 31 和三氢键给予者 27 所引出的网络形成胆甾相[61]。各相同性与介晶相之间的可逆相变点在这个网络中可以观察到。这种材料是一类新型的液晶聚合物网络,呈现动态介晶状态和对热刺激的响应。

HOOC COOH COOH 26

HOOC COOH COOH 27

28 29

30

31

26 28 31 28

图 8.9 液晶聚合物网络结构的形成

8.4　超分子液晶的应用

8.4.1　分子导线[62,63]

作为一种特殊的超分子体系，盘状液晶分子以其独有的柱状相结构沿分子柱轴方向形成准一维的共轭性电子云分布。当用适当的氧化剂掺杂后，它在分子器件尤其是分子导线方面的应用引起了人们极大的兴趣[64,65]。到目前为止，盘状液晶的电导研究已经覆盖多种体系，主要包括多芳核盘状介晶基元体系[65~70]、金属性盘状介晶基元体系[71~74]、有机电荷复合体系等[75]。

由三苯并环类盘状液晶(HAT6)形成的分子导线如图 8.10 所示[76]。在六取代三苯并环类分子结构中，三个苯并基外侧均由良好绝缘性能的正己烷氧基链所环绕，将少量具有缺电子空轨道的分子(如 $AlCl_3$、$NOBF_4$)掺入到盘状液晶分子中，使具有共轭体系的三苯并环中心出现正电荷空穴。当在沿三苯并环中心轴方向施加一定的电压时，环内电子就可做定向移动。

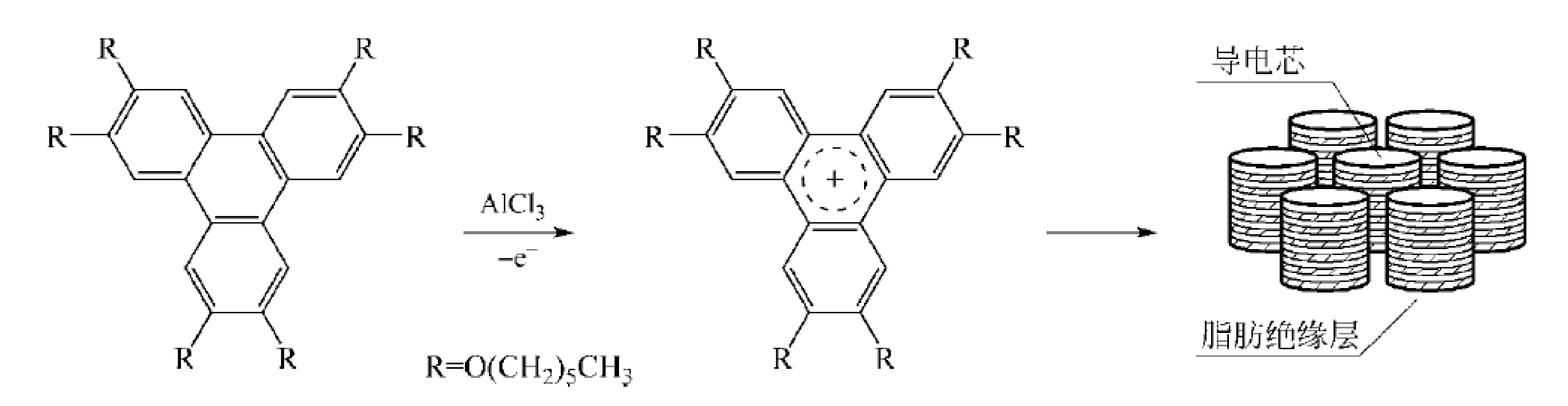


图 8.10　HAT6 及其盘状液晶分子导线

1992 年，美国科学家报道了阳离子传导隧道(cation-conducting channel)的研制工作[77]。离子传导隧道是以套索醚(lariat ether)为基本单元，通过分子内聚力作用而形成的超分子系统。众所周知，冠醚对一些金属离子具有络合作用。但是，由于络合作用只限于二维平面，对所络合的金属离子缺乏足够的裹携力。G. W. Goke[77]在他们的研究工作中，为了得到具有三维络合作用的穴状分子，设计并合成出一系列具有“胳膊”的冠醚，由于其形状酷似美国西部用来捕捉动物的套索，故命名为套索醚，其络合作用见图 8.11。当若干个套索醚通过“胳膊”相互连接在一起时，就形成了环环相串的离子传导隧道(见图 8.12)。

A　A　A
$+ M^+ \rightleftharpoons M^+ \rightleftharpoons M^+$

图 8.11　套索醚对阳离子的络合作用

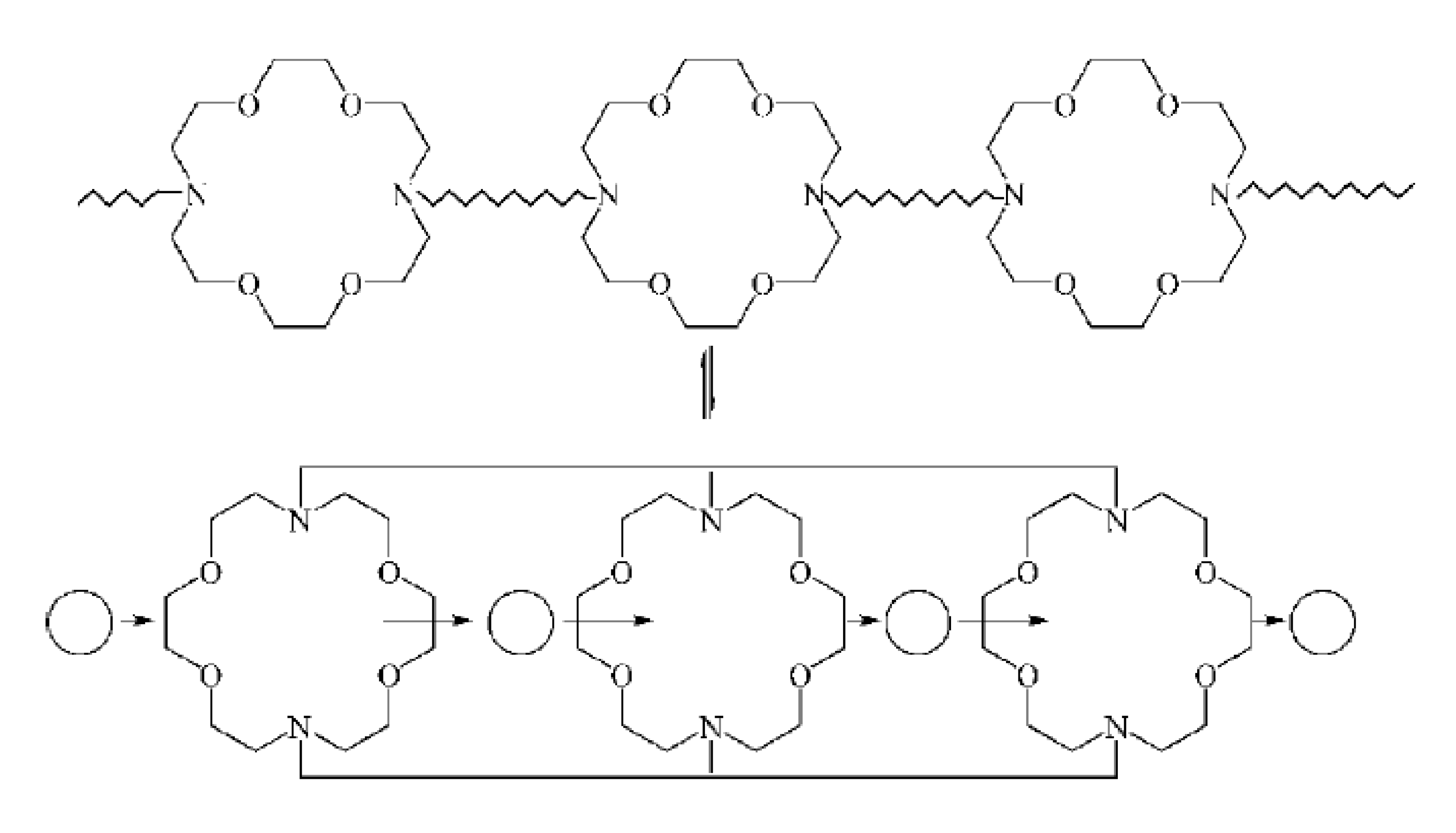


图 8.12　阳离子传导隧道

8.4.2　超分子模板法合成具有复杂形态的无机材料[78]

利用有机超分子模板来合成具有从介观尺度到宏观尺度复杂形态的无机材料是一个新近兴起的材料化学研究方向。一些生物学上的概念，如形态发生学、复制、转录、自组织、协同作用、变形作用等，已被用于帮助人们思考这一无机形态合成策略，这表明现在也许到了从生物学的角度来看待无机材料化学的时候了[79]。通过运用生物学上合成等级结构的设计原则，人们可以制备出能满足多种功能要求的、涉及一系列尺度范围的具有等级结构的材料，例如机械性能增强且高度可调的集成材料、具有自修复和自调适功能的智能材料、工程生物材料和具有生物活性的陶瓷-基质复合材料、用于液相和气相分离及水净化的高效膜分离材料、有序化的催化剂载体以及梯度功能材料等。

Attard 等报道了利用非离子表面活性剂液晶作为稳定的预组织模板来合成中孔二氧化硅的研究结果[80]。他们将硅酸四甲酯(TMOS)加入到酸性的 $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$（简写 $C_{12}EO_8$）六角液晶相中在室温下水解 18h，然后于 350℃加热除去有机模板即可得到六角液晶状的中孔二氧化硅(图 8.13)。研究还发现此合成过程中液晶模板是相对稳定的。当使用由 $C_{16}EO_8$ 形成的立方或层状液晶相时，所生成二氧化硅也具有相应的介晶结构。

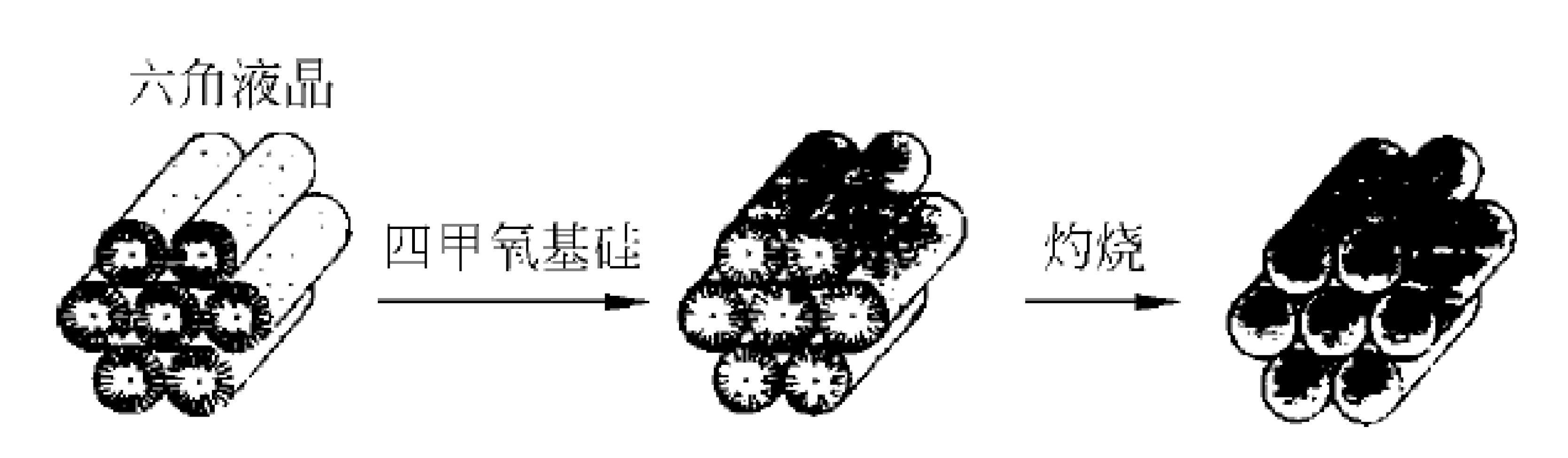


图 8.13　预组织液晶模板法合成中孔二氧化硅的示意图

液晶模板还可用于非氧化物纳米复合材料的转录合成，例如基于 CdS 和 CdSe 的半导体-有机物超晶格，已由 Braun 等人通过使用非离子表面活性剂液晶模板制备出来[81]。他们往掺杂了 Cd^{2+} 的 $C_{18}EO_{10}$ 六角液晶相中通入 H_2S 气体，即可沉淀出具有相应对称性和周期性的 CdS 超晶格，而液晶相的性质在合成过程中始终未变。这里 Cd^{2+} 与两亲分子的相互作用，导致 Cd^{2+} 只存在于六方堆积的两亲分子柱体的极性基层中，因而 CdS 沉淀时只沉淀于极性基层并将两亲分子的极性基包埋起来，两亲分子非极性基则聚集在柱体的中央。最

终产物相当于有机物分子水平地分散于半导体晶格中而形成的一种复合固体，预期将产生新颖的电学和化学性能。

1992 年，美国 Mobil 石油公司的研究人员首先报道利用表面活性剂液晶模板合成了具有介晶结构的中孔二氧化硅和硅酸铝（直径 1.5～10nm）[82,83]。他们通过在季铵盐型阳离子表面活性剂的存在下二氧化硅或硅酸铝凝胶的水热反应制备出这种中孔分子筛，孔的大小可以通过改变表面活性剂烷基链长或添加适当溶剂来加以控制。这种中孔分子筛突破了传统分子筛的孔径范围（＜1.5nm），从而迅速得到人们极大的关注。进一步的研究不仅揭示了其合成机理，而且将表面活性剂类型扩展到阴离子型和中性表面活性剂，合成的材料也扩展到各种金属氧化物乃至非氧化物。

在这些合成过程中，表面活性剂的浓度通常较低，在没有无机物种的存在下形成不了液晶，而只以胶团形式存在。随着无机物的引入，这些胶团通过与无机物之间的协同作用而发生重组，生成由表面活性剂分子与无机物共同组合而成的液晶模板，例如经硅酸根阴离子与阳离子表面活性剂的协同作用可生成共组合的“硅致”液晶[84]。控制水解条件，还可能产生由层状相向管状相的转变。最近 Lin 等人就据此机理合成出了具有“管中管”等级结构的中孔硅酸铝分子筛，即一个较大空管（直径 0.3～3μm）的管壁完全由六方密堆积的小空管构成[85]。

如果将液晶模板与能控制较大尺度形态的油-水界面模板结合起来，还可制备出同时具有介观结构和微米级或宏观形态的等级结构。最近 Schacht 等[86]将液晶模板与 O/W 乳状液模板结合起来合成出了由中孔二氧化硅薄盘构成的微米级空球。他们还通过油-水水平界面上的液晶模板复制合成出了直径为 10cm、厚度为 10～500μm 的中孔二氧化硅薄片。

将经由液晶模板协同合成得到的中孔硅基材料在其合成母液中进行温和的水热处理，可以使其孔径发生扩张（由 3nm 到 7nm）[87]。在母液中的碱性条件下，孔隙之间二氧化硅“墙壁”中的部分物质被溶解下来。这些可溶性物种被输送到具有高表面曲率的区域重新沉积下来，最终导致墙壁发生重构使得孔径扩大。这一结果不仅提供了一个改变中孔分子筛孔径大小的新途径，而且模拟了某些生物矿物在生长、修补和变形过程中发生的溶解-再沉积过程，因而有着生物学上的重要意义。

8.4.3　液晶物理凝胶

近来，不少学者把注意力集中在有机溶剂与低分子质量化合物生成的物理凝胶[88,89]上。胶凝剂生成纤维状固体堆积物，靠的是非共价键分子间的相互作用，例如氢键。固体纤维在溶剂中三维分散形成有机物理凝胶。在各向异性的溶剂中，利用氢键分子自组装过程，Kato 等[90～100]成功地制备了热致液晶的物理凝胶。

有报道称，化合物 A～D 作为有机溶剂的有效胶凝剂[101～104]。这些化合物会形成胶状热致液晶，也就是 E 和 F 在室温下的向列相液晶[90,92～99]。液晶与胶凝剂单独混合显示溶胶-凝胶和各向同性-各向异性的转换。这些混合物的典型物理行为表示在图 8.14 中[90]。胶凝剂 A 在化合物 E 各相同性相态下靠氢键自组装形成纤维网络，导致各向同性胶的形成。利用显微镜可以观测到纤维固体与液晶之间的微相分离。液晶凝胶是一种软固体，呈

现液晶与物理凝胶的性质。这种有趣的行为是由氢键纤维堆积和溶剂中的液晶微相分离不同造成的(见图 8.15)。这种结构转变是基于氢键的胶凝剂和液晶的相行为上的热可逆。在制备各向异性物理凝胶时,自组装是关键过程。而用聚合工艺形成共价键,只是用于制备各向异性化学凝胶[105~107]。

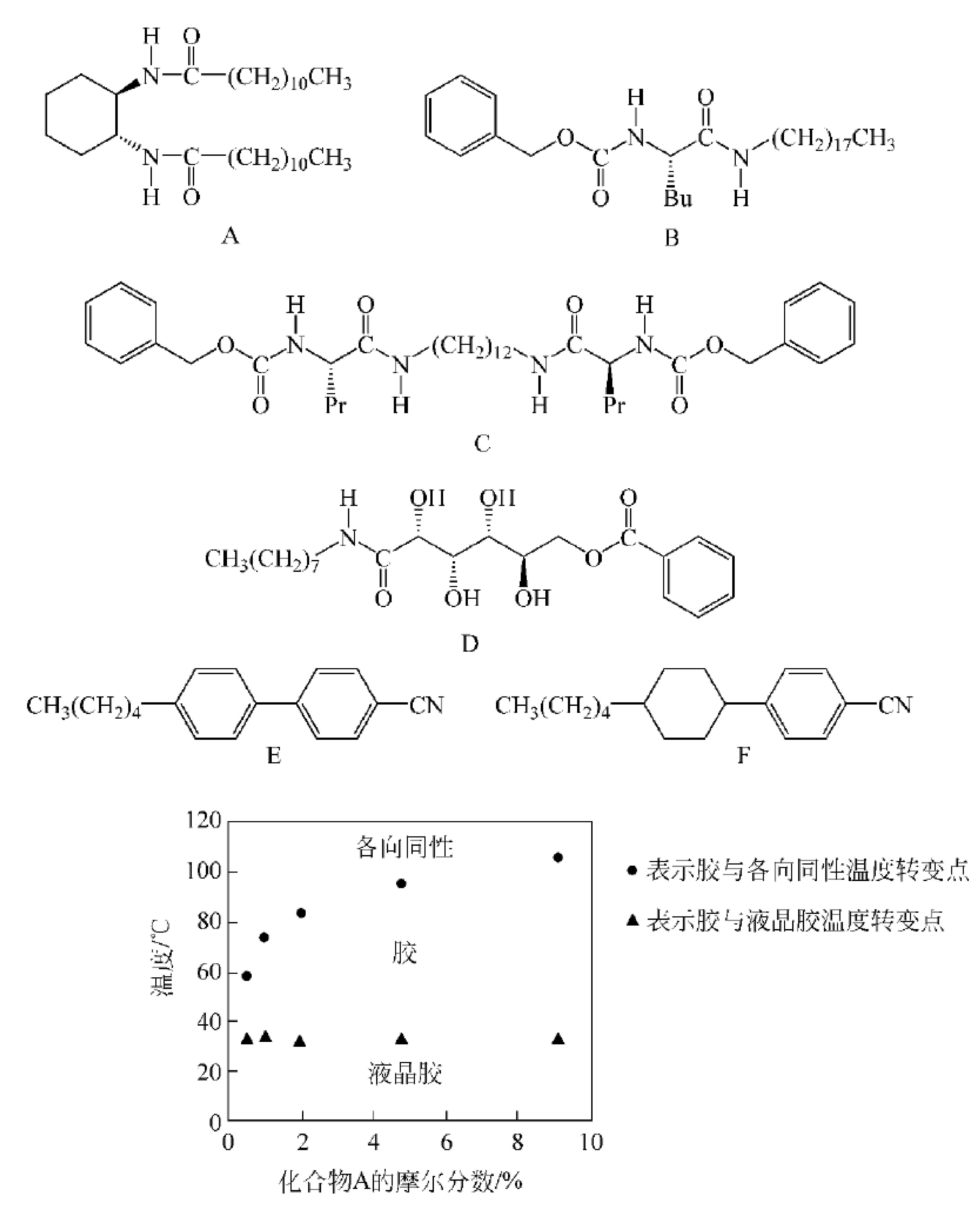


图 8.14 A 和 E 混合物在冷却时的相行为

液晶物理凝胶电光性质在 TN 盒中检测过[90,92~99]。各向异性凝胶的取向行为取决于化学结构和胶凝剂的浓度。对于 A、B,胶凝剂含量小于 1.0%(摩系分数);对于 D,则为 2.0%。液晶物理凝胶是软固体材料,对外电场有响应,表明液晶的动态功能在三维网络中始终保持。实验表明,A 或 D 形成的液晶凝胶响应速度与纯液晶相似。对于 B,在 TN 盒中测到明显的更快的响应[92,94,96~99]。例如,含 B 0.25%(摩系分数)的 E 胶对电场的响应是 6ms,而单纯液晶组分 E 对相同电场的响应时间是 12ms。显微镜观察表明,B 的纤维堆积比其他胶凝剂分散得更细,而 C 在液晶盒中形成厚的堆积。由于更细分布的 B 纤维网络形成的介晶相畴使得摩擦过的聚酰亚胺表面的 TN 取向力减少,这也许有利于电光快速响应。

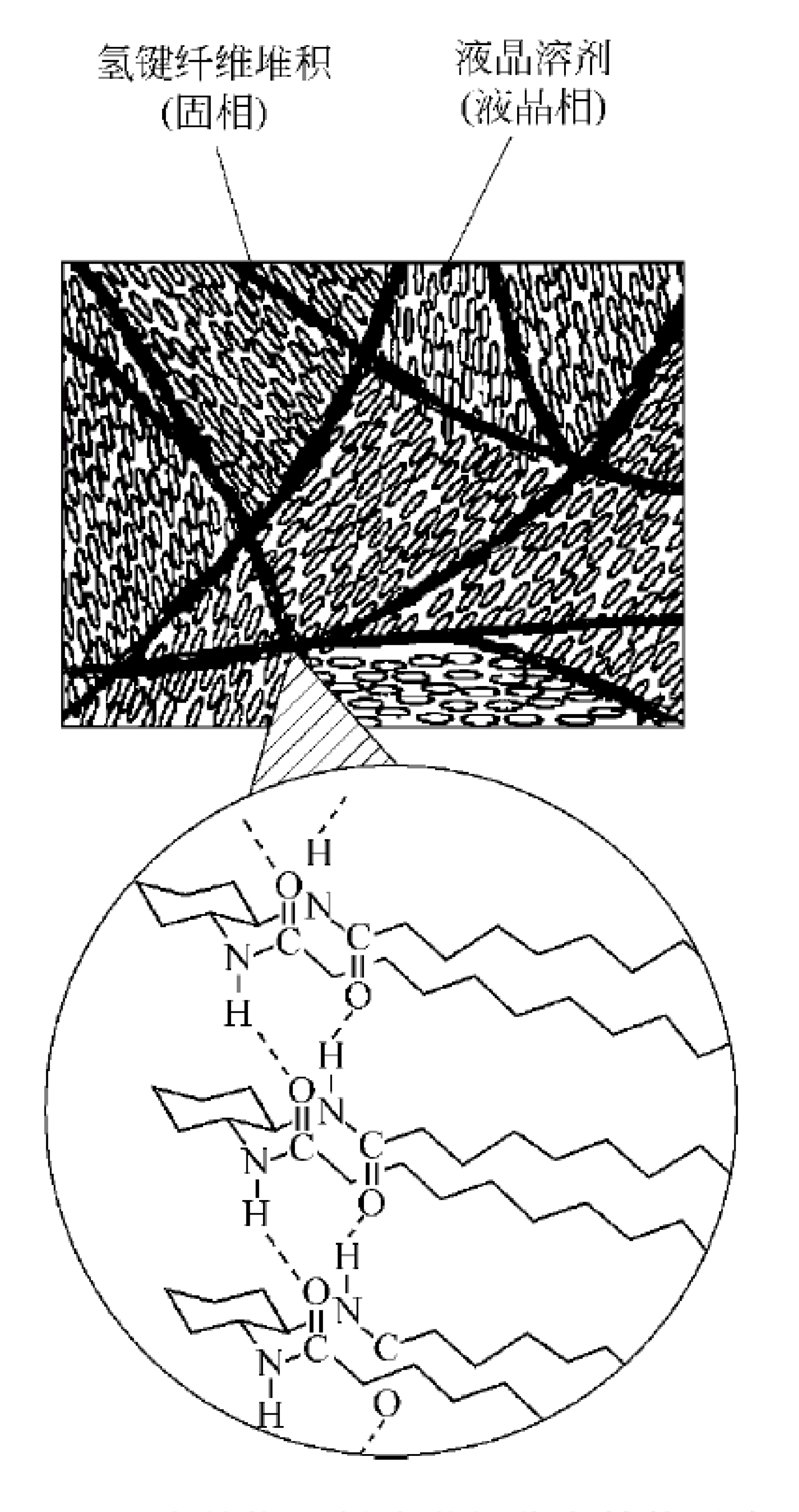


图 8.15　液晶物理凝胶微相分离结构示意图

基于 B 网络生成的这种加速电光响应也在 F 胶中观测到。但另一方面，C 胶不仅 TN 排列，就是电光响应也都不好。C 胶的这种不好的电光行为与 C 厚堆积和液晶之间强的相互作用有关。胶的组分选择以及微相分离结构的控制对于构建有意义的电光响应是重要的。

微相分离的液晶物理凝胶被看做一种新型的动态功能材料，也许将应用于显示器件。

前面提到的液晶化学凝胶同样有广泛的用途。Hongwen Ren 等[108]提出液晶凝胶可以作为偏振光转换器，将线性偏振光转换成轴向或径向偏振光。他们利用 Merck 向列相液晶 E48(质量分数 75%)和二丙烯酸酯单体 RM82(25%)，其中含 1%光引发剂 IRG184，外加电场，使液晶形成一定的径向取向(装置如图 8.16 所示)，在室温下用紫外光，使其交联聚合成化学凝胶。

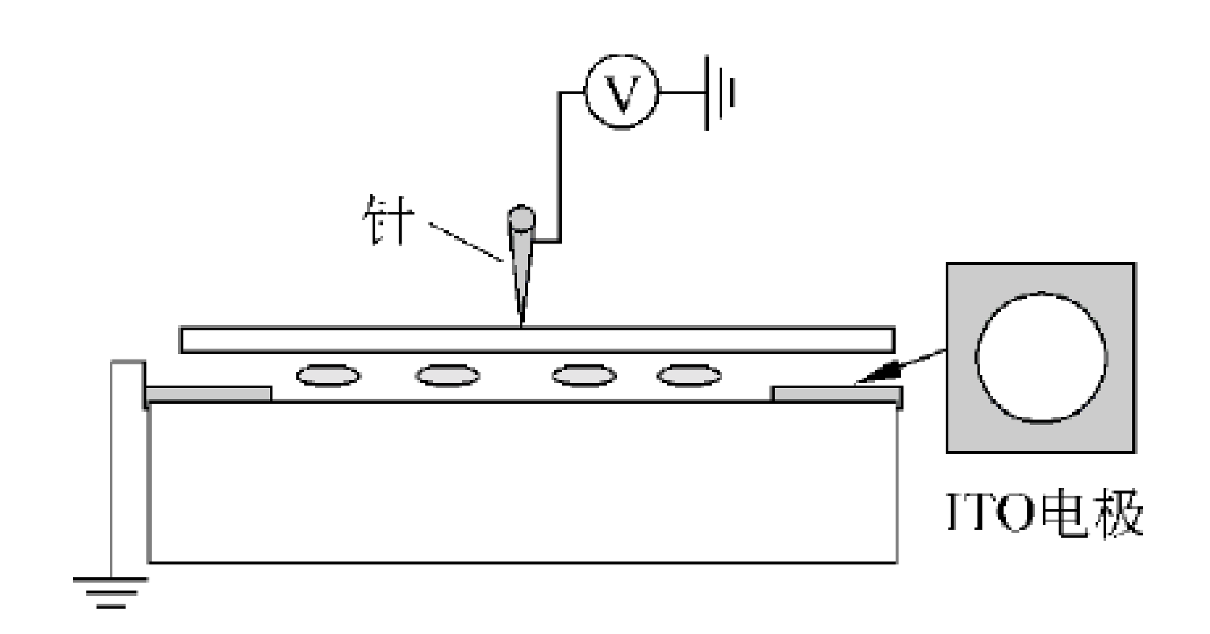


图 8.16　径向盒的驱动结构

电极孔的直径约 6mm，液晶盒厚约 50μm

8.4.4 拓宽高分子液晶的应用范围

超分子液晶不仅具有液晶相特有的分子取向有序性，而且与其他小分子液晶化合物相比，它又具有分子质量高的特点，因此有序性和分子质量高的结合使超分子液晶具有新的特性。高分子液晶通常不适于用作显示材料，但它们在材料性能方面具有优势，即具有高强度、高模量、低热膨胀系数、低成型收缩率、低密度，耐高温、介电性、阻燃性和耐化学腐蚀性良好等优异性能，因而广泛用于电子电器、航天航空、国防工业、光通信等领域。在航空航天领域，液晶高分子已用作人造卫星的电子部件、喷气客机的零部件和内封条等。在纤维光学领域，液晶高分子被用于石英光纤的二次包裹和光纤耦合器件等。特别是功能性液晶高分子膜易于制备成面积较大、具有一定强度和渗透性的膜，而且对电场及溶液的 pH 值有响应，因而受到研究人员的广泛重视。

参 考 文 献

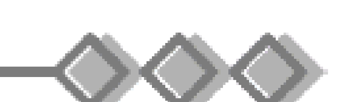
[1] 张希，沈家骆．超分子科学：认识物质世界的新层面．科学通报，2005，48(14)：1477～1478
[2] 沈家骆，张希．超分子科学 21 世纪新概念与高技术的一个重要源头．科学，1994，10：6～8
[3] 崔英敏，吕刚．超分子液晶．现代物理知识，2007，19(1)：32～35
[4] WolfK L，Fraham F，Harms H Z. Phy Chem Abt，1937，B36：17
[5] Dietrich B，Lehn J M，Sanvage J P. Tetrahedron Lett，1969，33：2885～2888
[6] Dietrich B，Lehn J M，Sanvage J P. Tetrahedron Lett，1973，29：1647
[7] Metz B，Moras D，Weiss R. J Chem Soc Chem Commun，1970，217
[8] Whitesides G M，Grzybowski B A. Self-assembly at all scales. Science，2002，295(29)：2418～2421
[9] Jacobs HO，Tao A R，Schwartz A，et al. Fabrication of a cylindrical display by patterned assembly. Science，2002，296(12)：323～325
[10] GibbC L D，Gibb B C. Estimatingthe efficiency of self-assemblies. Journal of Supramolecular Chemistry，2001，1(1)：39～52
[11] Bradfield A E，John B. J Chem Soc，1929：2660～2661
[12] Blumstein A，Blumstein S B，Clough S B，et al. Macromolecules，1975，8：73
[13] Paleos C M，Tsiourvas D. Liq Cryst，2001，28：1127～1161
[14] Kato T，Miaoshita N，Kanie K. Macromol Rapid Commun，2001，22：797～814
[15] Paleos C M，Tsiourvas D. Liq Cryst，2001，28：1127～1161
[16] Beginn U，Lattermann G. Mol Cryst Liq Cryst，1994，241：215～219
[17] Kato T，Kubota Y，Nakano M，et al. Chem Lett，1995，，24(12)：1127～1128
[18] Kumar P A，Srinivasulu M，Pisipati V G K M. Liq Cryst，1999，26：1339～1343
[19] Pisupati S，Kumar P A，Pisipati V G K M. Liq Cryst，2000，27：665～669
[20] Etter M. Acc Chem Res，1990，23：120～126
[21] Goldmann D，Dietel R，Janietz D，et al. Liq Cryst，1998，24：407～411
[22] Kanie K，Yasuda T，Ujiie S，et al. Chem Commun，2000，1899～1900
[23] Kanie K，Yasuda T，Nishii M，et al. Chem Lett，2001，5：480～481
[24] Kanie K，Nishii M，Yasuda T，et al. J Mater Chem，2001，11：2875～2886
[25] Paleos C M，Tsiourvas D. Angew Chem Int Ed Eng，1995，34：1696～1711
[26] Lehn J M. Makromol Chem Macromol Symp，1993，69：1～4

[27]　田颜清，林风，赵英英，等. 高等学校化学学报，1995，16(6)：967
[28]　a. Jeffrey G A. Mol Cryst Liq Cryst，1984，110：221
b. Goodby J W. Mol Cryst Liq Cryst，1984，110：205
c. Jeffrey G A，Wingert L M. Liq Cryst，1992，14：179
[29]　a. Praefcke K，Marquardt P，Kohne B，Stephan W. J Carbohydr Chem，1991，10：539
b. Diele S，Madicke A，Geissler E，Meinel D，Demus D，Sackmann H. Mol Cryst Liq Cryst，1989，166：131
c. Schellhorn M，Lattermann G. Macromol Chem Phys，1995，196：211
[30]　Borisch K，Diele S，Görnig P，Tschierske C. Chem Commun，1996，237
[31]　Auzily-Velty R，Benvegnu T，Plusquellec D，Mackenzie G，Haley J A，Goodby J W. Angew Chem Int Ed Engl，1998，37：2511
[32]　Joachimi D，Tschierske C，Müller H，Wendorff J H，Schneider L，Kleppinger R. Angew Chem Int Ed Engl，1993，32：1165
[33]　Hildebrandt F，Schröter J A，Tschierske C，Festag R，Wittenberg M，Wendorff J H. Adv Mater，1997，9：564
[34]　a. Li M. Guo C W，Wu Y Q. Liq Cryst，2002，29：1031～1037
b. Wu Y Q，Hao Y Q，Li M，et al. Applspectr，2003，57：933～942
[35]　Kato T，Frichet J M J. Macromolecules，1989，22：3818
[36]　Kato T，Kihara H，Uryu T，Fujishima A，Frechet J M J. Macromolecules，1992，25：6836
[37]　Kumar U，Kato T，Frechet J M J. J Am Chem Soc，1992，114：6630
[38]　Kato T，Kihara H，Ujiie S，Uryu T，Frechet J M J. Macromolecules，1996，29：8734
[39]　Araki K，Kato T，Kumar U，Frechet J M J. Macromol Rapid Commun，1995，16：733
[40]　Kumar U，Frechet J M J，Kato T，Ujiie S，Iimura K. Angew Chem Int Ed Engl，1992，31：1531
[41]　Barmatov E B，Pebalk D A，Barmatova M V，Shibaev V P. Liq Cryst，1997，23：447
[42]　Barmatov E，Filippov A，Andreeva L，Barmatova M，Kremer F，Hibaev V S. Macromol Rapid Commun，1999，20：521
[43]　Kato T，Nakano M，Moteki T，Uryu T，Ujiie S. Macromolecules，1995，28：8875
[44]　Kato T，Ogasawara M，Ujiie S. Kobunshi Ronbunshu，1999，56，410；Chem Abstr，131：185449t
[45]　Kato T，Kihara H，Uryu T，et a1. Macromolecules，1992，25：6836
[46]　Kato T，Nakano M，Moteki T，et a1. Macomolecules，1995，28：8875
[47]　Kato T，Frechet J M J，Wilson P G，et a1. Chdrn Mater，1993，5：1094
[48]　Kato T，Kihara H，Kumar U. Angew Chem Int Ed Engl，1994，33：1644～1645
[49]　Lehn J M. Makromo1 Chem Macromo1 Symp，1993，69：1
[50]　Fouquey C，Lehn J M，Levelut A M. Adv Mater，1990，2：254
[51]　Kihar H，Kato T，Uryu T，et a1. Chem Mater，1996，8：961
[52]　Tal'roze R V，Kuptsov S A，Syeheva T Z，et a1. Macromolecules，1995，28：8689
[53]　Alexander C，Jariwala C P，Lee C M，Griffin A C. Polym Prepr，1993，34：168
[54]　Kato T，Ihata O，Ujiie S，Tokita M，Watanabe J. Macromolecules，1998，31：3551
[55]　Ihata O，Yokota H，Kanie K，Ujiie S，Kato T. Liq Cryst，2000，27：69
[56]　Ihata O，Kato T. Sen'i Gakkaishi，1999，55，274；Chem Abstr，131：243870m
[57]　Ambrozic G，Zigon M. Macromol Rapid Commun，2000，21：53
[58]　Kato T，Kihara H，Kumar U，Uryu T，Frechet J M J. Angew Chem Int Ed Engl，1994，33：1644
[59]　Kihara H，Kato T，Uryu T，Frechet J M J. Chem Mater，1996，8：961
[60]　Kihara H，Kato T，Uryu T，Frechet J M J. Trans Mater Res Soc Jpn，1996，20：327
[61]　Kihara H，Kato T，Uryu T，Frechet J M J. Liq Cryst，1998，24：325

[62] 刘传军,吴璧耀. 分子导线研究进展. 武汉化工学院学报,2001,23 (4):33～38
[63] 焦家俊. 几种分子导线和分子开关. 大学化学,1996,9 (6):8～11
[64] 王涛,周恩乐. 盘状液晶材料(2)准一维物理性能的研究. 高分子通报,1993,(1):33～36
[65] Boden N, Bushby R J, Clements J, et al. One dimensional electronic conductivity in discotic liquidcrystals. Chemical Physics Letters,1988,152(1):94～99
[66] Boden N,Bushby R J,Clements J. Mechanism of quasi one dimensional electronic conductivity in discotic liquid crystals. J Chem Phys,1993,98(7):5920～5931
[67] Boden N,Bushby R J,Clements J,et al. Mechanism of charge transport in discotic liquid crystals. Physical Review B,1995,52(18):13274～13280
[68] Vaughan G B M, Heiney P A, McCauley Jr J P, et al. Conductivity and structure of a liquid crystalline organic conductor. Physical Review B,1992,46(5):2787～2791
[69] Chiang L Y,Stokes J P,Safinya C R,et al. Charge transfer salts of highly oriented fibers of discotic liquid crystal: HET. Mol Cryst Liq Cryst,1985,125:279～288
[70] Donovan K J,Kreouzis T,Boden N,et al. One dimensional carrier trapping in the crystalline phase of columnar liquid crystal. J Chem Phys,1998,109(23):10400～10408
[71] Simon J, Sirklin C. Mesomorphic molecular materials for electronics, opto electronics, eonoelectreonics: octaalkyl phthalocyanine derivatives. Pure & Appl Chem Soc, 1989, 61 (9): 1625～1629
[72] Piechocki C, Simon J, Skoulious A, et al. Discotic mesophases obtained from substituted metallophtha-locyanines: toward liquid crystalline one dimensional conductors. J Am Chem Soc, 1982,104:5245～5247
[73] Gregg B A, Fox M A, Bard A J. 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octakis (β-hydroxyethyl) porphyrin (octaethanolporphyrin) and its liquid crystalline derivatives: synthesis and characterization. J Am Chem Soc,1989,111:3024～3029
[74] Sielcken O E,Kuil L A,Drenth W,et al. Phthalocyaninato polysiloxanes substituted with crownether moieties. J Am Chem Soc,1990,112:3086～3093
[75] Jorgensen T, Hansen T K, Becher J. Tetrathiafulvalenes as building blocks in supramolecular chemistry. Chemical Society Reviews,1994,23:41～51
[76] Donovan K J,Kreouzis T,Boden N,et al. One dimensional carrier trapping in the crystalline phase of columnar liquid crystal. J Chem Phys,1998,109(23):10400～10408
[77] Gokel G W. Chemical Society Reviews,1992,21(1):39
[78] 齐利民,马季铭. 超分子模板法合成具有复杂形态的无机材料. 化学通报,1997,5:1～7
[79] Mann S, Ozin G A. Synthesis of inorganic materials with complex form. Nature, 1996, 382: 313～318
[80] Attard G S, Glyde J C, Goltner C G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. Nature,1995,378:366～368
[81] Braun P V,Osenar P,Stupp S I. Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies. Nature,1996,380:325～328
[82] Kresge C T,Leonowicz M E,Roth W J,et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature,1992,359:710～712
[83] Beck J S,Vartuli J C,Roth W J,et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. J Am Chem Soc,1992,114:10834～10843
[84] Firouzi A,Kumar D,Bull L M,et al. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. Science,1995,267:1138～1143
[85] Lin H P, Mou C Y. "Tubules-in-a-tubule" hierarchical order of mesoporous molecular sieves in

MCM-41. Science,1996,273：765～768
[86] Schacht S,Huo Q,Voigt-Martin I G,et al. Oil-water interface templating of mesoporous macroscale structures. Science,1996,273：768～771
[87] Khushalani D, Kuperman A, Ozin G A, et al. Metamorphic materials：restructuring siliceous mesoporous materials. Adv Mater,1995,7：842～846
[88] a. Terech P,Weiss R G. Chem Rev,1997,97：3133
b. Hanabusa K,Shirai H. Kobunshi Ronbunshu,1998,55：585
c. Abdallah D J,Weiss R G. Adv Mater,2000,12：1237
d. Shinkai S,Murata K. J Mater Chem,1998,8：485
[89] a. Tachibana T,Mori T,Hori K. Bull Chem Soc Jpn,1980,53：1714
b. Brotin T,Utermöhlen R,Fages F,Bouas-Laurent H,Desvergne J P. J Chem Soc Chem Commun,1991,416
c. Yasuda Y,Takebe Y,Fukumoto M,Inada H,Shirota Y. Adv Mater,1996,8：740
d. Aggeli A,Bell M,Boden N,Keen J N,Knowles P F,McLeish T C B,Pitkeathly M,Radford S E. Nature,1997,386：259
e. Esch Jvan,Feyter S,de Kellogg R M,de Schryve F R,Feringa B L. Chem Eur J,1997,3：1328
f. Jang W D,Jiang D L,Aida T. J Am Chem Soc,2000,122：3232
[90] Kato T,Kutsuna T,Hanabusa K,Ukon M. Adv Mater,1998,10：606
[91] Kato T,Kondo G,Hanabusa K. Chem Lett,1998,27(3)：193～194
[92] Mizoshita N,Hanabusa K,Kato T. Adv Mater,1999,11：392
[93] Kato T, Kutsuna T,Hanabusa K. Mol Cryst Liq Cryst,1999,332：377
[94] Kato T,Mizoshita N,Kutsuna T,Kondo G,Hanabusa K. Macromol Symp,2000,154：15
[95] Yabuuchi K,Rowan A E,Nolte R J M,Kato T. Chem Mater,2000,12：440
[96] Mizoshita N,Kutsuna T,Hanabusa K,Kato T. J Photopolym Sci Tech,2000,13：307
[97] Mizoshita N,Kutsuna T,Hanabusa K,Kato T. Proc SPIE：Int Soc Opt Eng,2000,4107：108
[98] Mizoshita N,Hanabusa K,Kato T. Advanced Functional Materials,2003,13(4)：313～317
[99] Mizoshita N,Hanabusa K,Kato T. Displays,2001,22：33
[100] Mizoshita N,Kutsuna T,Hanabusa K,Kato T. Chem Commun,1999,781
[101] Hanabusa K,Yamada M,Kimura M,Shirai H. Angew Chem Int Ed Engl,1996,35：2086～2088
[102] Hanabusa K,Hiratsuka K,Kimura M,Shirai H. Chem Mater,1999,11：649
[103] Hanabusa K,Tanaka R,Suzuki M,Kimura M,Shirai H. Adv Mater,1997,9：1095
[104] Hafkamp R J,Kokke H B P,Danke A I M,Geurts H P M,Rowan A E,Feiters M C,Nolte R J M. Chem Commun,1997,545～546
[105] Hikmet R A M. Adv Mater,1992,4：679
[106] Kishi R,Suzuki Y,Ichijo H,Hirasa O. Chem Lett,1994,12：2257
[107] Crawford G P,Zumer S. Liquid Crystals in Complex Geometries Formed by Polymer and Porous Networks. London：Taylor & Francis,1996
[108] Ren H W,Lin Y H,Wu S T. Linear to axial or radial polarization conversion using a liquid crystal gel. Applied Physics Letters,2006,89：051114

第9章



蓝相液晶、铁电液晶及香蕉形液晶

9.1 蓝相液晶

早在1888年Reinitzer在研究胆甾醇苯甲酸酯发现液晶时，就曾在降温过程中观察到清亮转换至混浊的过程中出现的蓝色。Reinitzer曾这样描述他的发现："在冷却融化了的化合物的过程中出现了明亮的蓝紫色，这种明亮蓝紫色很快消失，随之而来的是混浊现象。继续降温时，同样的彩色效应又再一次出现。不过，与此同时，样品开始结晶而彩色消失。"[1]所以可以说，在液晶学科的发展历史上，蓝相是最早被观察到的。

现在知道，第一次出现紫蓝色对应于蓝相，第二次则是胆甾相。由此可知，蓝相早在Reinitzer发现液晶时就被观察到。随后在1906年Lehmann就注意到，这种色彩是光学各向同性的一种形态，Lehmann的观察后来被一些研究者证实。但直到1956年，Gray才将这种中介相定义为蓝相[2]。

9.1.1 蓝相液晶的相态

在胆甾相螺旋结构(Ch)和各向同性相(I)之间的狭窄温区(约1℃)内存在的稳定相态，通常存在着BPⅠ、BPⅡ和BPⅢ三个相。随温度升高，以Ch→BPⅠ→BPⅡ→BPⅢ→I顺序出现。蓝相出现的色彩是一种光学各向同性的一种形态，它是与普通螺旋相不同的另一种稳定相，具有远程取向有序的特征。蓝相因早期研究的蓝色外观而得名，蓝相不一定都是蓝色，其色彩决定于布拉格散射。短螺距蓝相是透明的，反射呈蓝色，长螺距蓝相是不透明的，反射呈雪花状白色。蓝相液晶除了呈现蓝色，还可以是其他颜色。

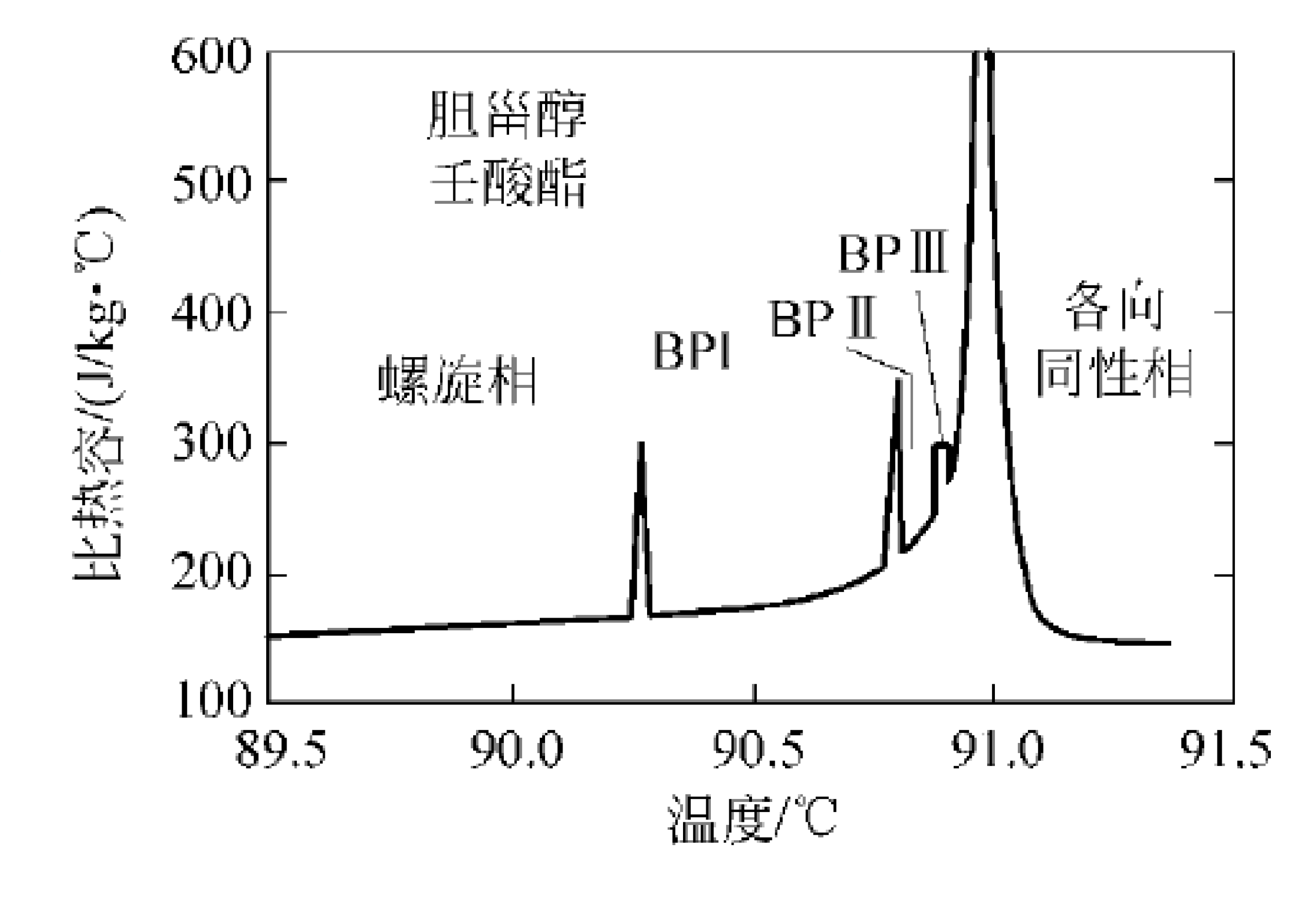


图9.1 狭窄的蓝相温度范围

与普通手性向列相相比，蓝相具有双扭曲结构(图9.2)。BP Ⅰ为体心立方结构，有序度最高；BP Ⅱ则为简单立方结构，有序度较高；BP Ⅲ则为各向同性，又称雾相，无规则形态(见图9.1)。

多年来，人们认定大多数胆甾相螺旋结构都可以描述为单螺旋轴绕着指向矢旋转。倒过来，在新的结构中，螺旋的指向矢可以绕着垂直于螺旋线的任何轴转(见图9.3)。虽然实际存在的螺旋轴不限数量，它的结构还是命名为双扭曲结构。

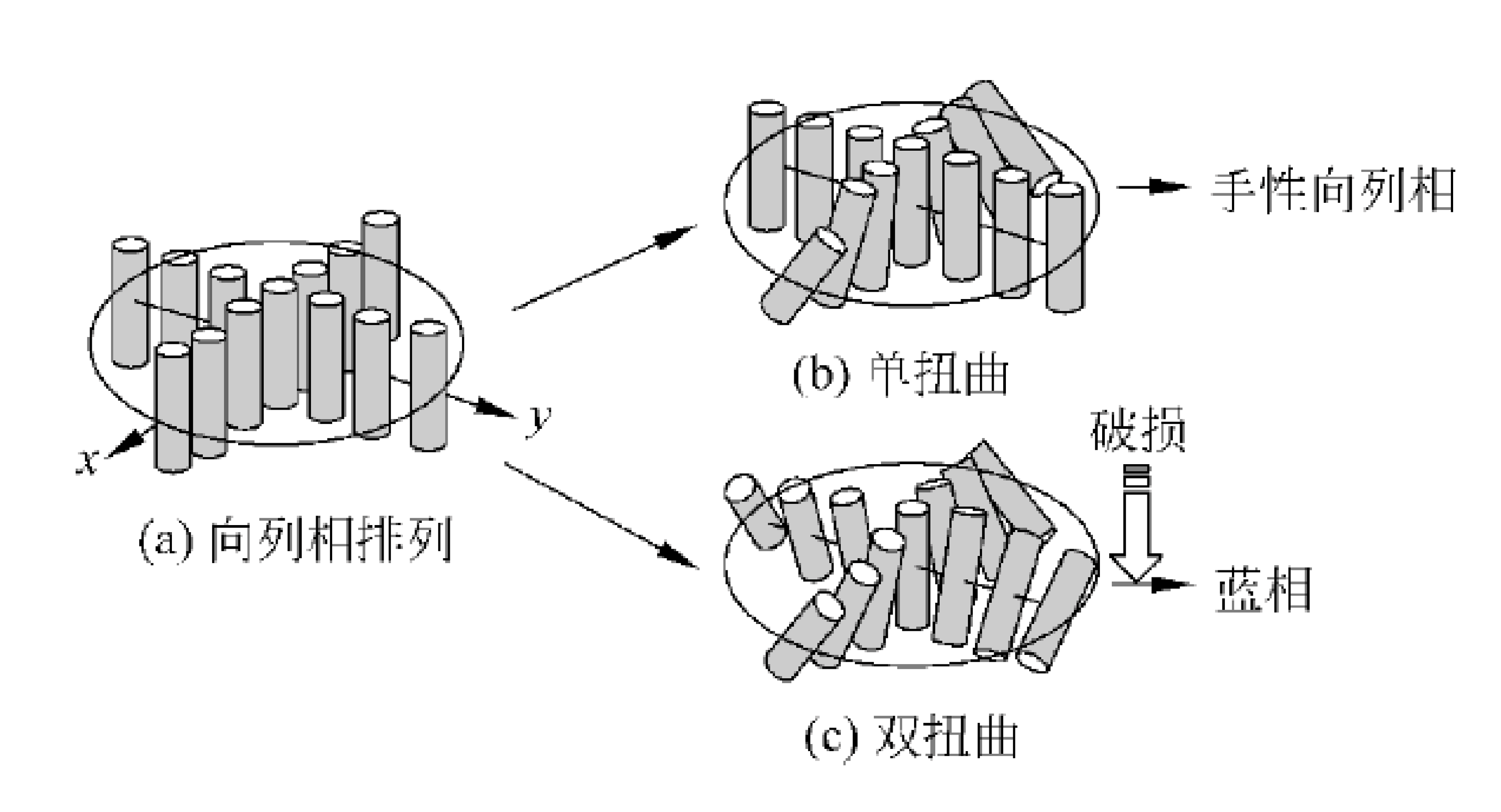


图 9.2　蓝相具有双扭曲结构

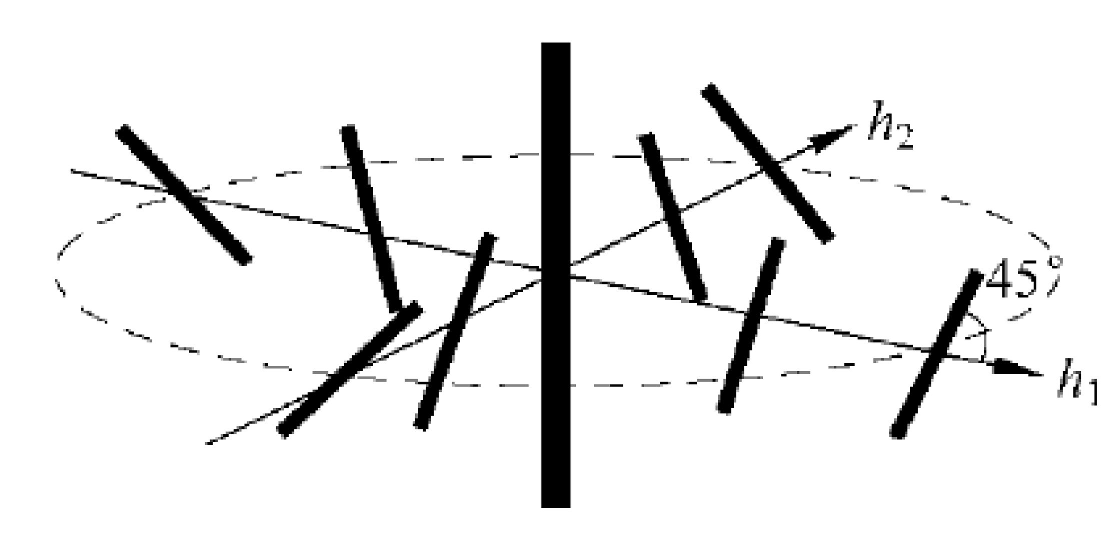


图 9.3　两个螺旋轴 h_1 和 h_2 的双扭曲结构

只有在离中心一定距离的地方，双扭曲结构比单扭曲结构更稳定。因为这个距离是手性向列相液晶螺矩量级(100nm)，而且一般液晶样品的几何尺寸要大很多，所以双扭曲结构很少出现。

蓝相是双扭曲结构大量填充的特殊情况。当双扭曲结构只限于从中心线到一定距离扭曲大约 45°时，得到双扭曲圆筒。因为它的半径小，这样的圆筒要比充满相同量的单扭曲手性向列相的更稳定。

大结构可以由双扭曲圆筒构成，但是，当圆筒如图 9.4 构建时[3]，缺陷出现了。这些缺陷以一定距离有规律地出现，并导致结构有些许不稳定，但是还是比没有缺陷的单扭曲结构来得稳定些，至少在手性向列相向各向同性转变的 1℃温度范围内。

在三维空间内，以一定距离有规律地出现的缺陷形成立方晶格，如同固体晶体的晶格一样。这就是说，蓝相是由手性液晶中缺陷的有规律的三维晶格构成的。因为蓝相的缺陷之间的间隔是在光的波长范围内(几百纳米)，而在某些波长范围内，由缺陷构成的晶格就可能出现光的布拉格反射，这就是蓝相反射有色光的原因(只是某些蓝相真正反射蓝光)[4]。

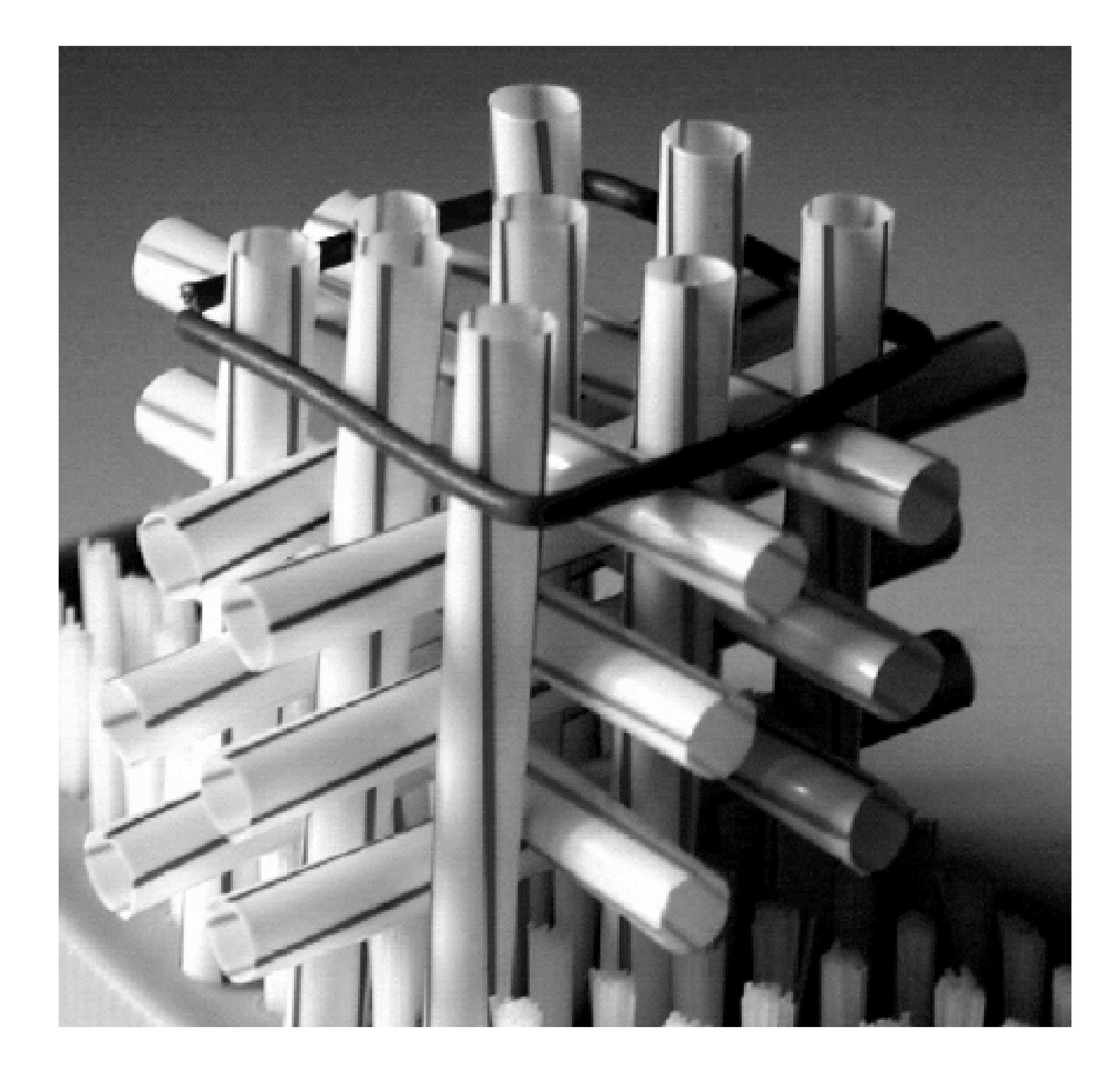


图 9.4　由双扭曲圆筒构成的立方晶格

所有角都认为是直角。

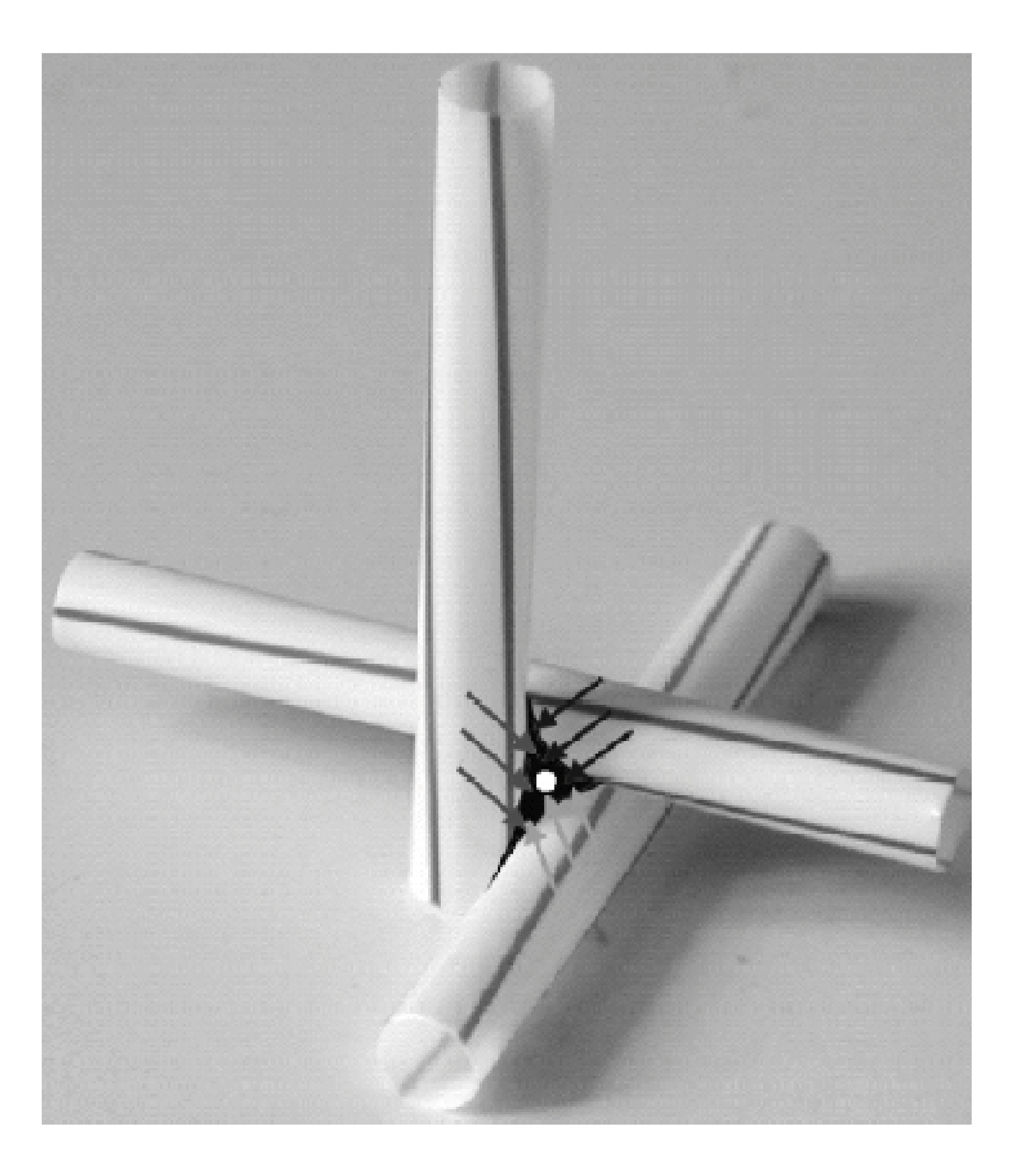


图 9.5　线缺陷的形成

线缺陷的核心处于三角交叉处，如白点所示。

蓝相液晶存在的温度区间很窄，通常只有1℃左右，一直找不到它的用途。近年来，人们找到了拓展蓝相液晶存在的温度区间的方法，例如通过添加一定量的聚合物，使蓝相液晶固定在网络中，获得温度范围60℃乃至100℃的蓝相液晶材料。这就为它的应用奠定了良好基础。

9.1.2 Kerr 效应

向列相液晶与蓝相液晶显示工作原理的区别在于：前者是基于各向异性与各向异性液晶指向矢的重排，而后者是基于Kerr效应诱导的各向同性与各向异性的转变；其次，前者有一个阈值电压，而后者没有。

Kerr效应是指在一个光学介质中，折射率 n 随外加电场变化而变化的非线性现象。Kerr是二次方程的电光系数。在光学透明和各向同性的材料中，主要是由于电场诱导的极性分子取向造成的[5~7]。Kerr效应遵循下列方程[8]：

$$\Delta n(E) = \lambda K E^2 \tag{9.1}$$

其中，$\Delta n(E)$是诱导的双折射；K 是Kerr常数；E 是外加电场；λ 是检测波长。在向列相液晶中，向列相温度与各向同性转变点之上(略高一点)可观测到大的Kerr效应。这是因为各向同性相在由相干长度 ξ 定义的一个长度范围内，具有类似向列相的短程有序。向列相液晶的Kerr常数在各向同性相时，随温度降低到 T^* 而突变。T^* 是临界温度，典型的比向列相-各向同性的转变温度 T_{NI} 小1℃，这时 ξ 无穷大。大Kerr常数温度依赖性强以及窄的温度范围限制了它的应用。

根据Landau-de Gennes理论，K 和 ξ 的温度依赖性可用以下方程式表示[9]：

$$K \sim \xi^2 \sim (T - T^*)^{-1}, \quad T > T^* \tag{9.2}$$

相干长度 ξ 正比于 ξ_0。ξ_0 是常数，它可看做几个分子组成的向列相混合物中，最小聚集单元的有效分子长度 L。也就是，具有更大 L 的向列相混合物，有希望具有更高的Kerr效应。然而，L 的直接测量不容易，因此常用间接测量向列相混合物的 k_{33}/k_{11}，得到有关 L 的信息。k_{33}/k_{11}的数值反映了棒状液晶混合物的外观比例(aspect ratio)，并且在结构上可以看做向列相液晶各向异性参数。Suk-Won Choi[10]等的工作证实，为了得到稳定的高聚物液晶体系及高的Kerr常数，更大的各向异性液晶材料作为主体液晶是有利的，即更大的 Δn，更大的 $\Delta\varepsilon$，更大的 k_{33}/k_{11}。他们利用这个结果，成功地获得了更高Kerr常数的液晶体系，$K = 3.5\times10^{-9}\,\mathrm{m \cdot V^{-2}}$，这个数值大约是硝基苯的1000倍。总之，主体向列相液晶与聚合物稳定的液晶体系的Kerr常数之间具有很强的相关性。

从应用的观点看，蓝相液晶主要挑战的是拓宽温度范围，使其在该温度范围内出现大的Kerr系数，并且对温度相对不敏感。在低于 T_{NI}时，如果 ξ 的增长受到抑制，即小于可见光的波长，那么在整个低于 T_{NI}宽的温度范围内就有希望出现大的Kerr效应，而且对温度依赖性很低。现已知道聚合物分散的液晶即PDLC，可以稳定一定的分子取向或扩展蓝相的温度范围。所以，带有一定网孔大小的聚合物网络有希望抑制 ξ 在液晶中的增长。这就是为什么目前普遍采用聚合物稳定的蓝相液晶，以扩展其温度范围的主要原因。

关于Kerr效应的更多讨论可参考有关文献[20]。

9.1.3　蓝相液晶材料[11]

目前取得蓝相液晶的途径至少有下列几种。

1）在向列相液晶中加入手性化合物[12]。

2）Coles[13]等通过使用具有化合物(1)的双介晶相化合物和化合物(2)的高扭曲手性试剂的混合物，获得了温度范围 50℃左右的蓝相液晶。

化合物1：双介晶相化合物

化合物2：高扭曲手性试剂

化合物 1 是由两个刚性、棒状片段用柔性链连接的分子。两种化合物的混合比例分别为：化合物 1 为 30.4%（n=7）、35.1%（n=9）、30.6%（n=11），化合物 2 为 3.9%的高扭曲手性试剂 BDH1281（来自 Merck），这里的 n 是指化合物 1 烷基桥键中亚甲基的数目，比例是指质量比。对蓝相液晶研究的手段包括：偏振显微镜、折光仪、差热扫描仪和电光光谱仪。样品灌注在 7.0、15、50μm 液晶盒内。

样品呈现下列相变顺序：各向同性 57.72℃，BPⅢ 57.58℃，BPⅡ 57.22℃，BPⅠ 16.5℃，S_X^* −28℃ 玻璃相，这里 S_X^* 是不希望的近晶相。也就是说，他们发现一组蓝相液晶在 16～60℃温度范围仍保持稳定[14]。他们认为对材料施加电场，这种超稳定的蓝相可开关反射光的颜色，并最终用于全彩色显示产生三色（红、绿、蓝）像素[12]。现已报道[14]，稳定的蓝相液晶的电光响应时间在 10^{-4}s 量级。

3）聚合物稳定型蓝相液晶

Kikuchi 等[15]通过使用聚合物网络将手性液晶分子分离并固定在网络中，获得了温度范围较宽的聚合物稳定型蓝相液晶体系。

他们制备聚合物稳定型蓝相液晶的办法是：先将丙烯酸酯单体[如 2-乙基己基丙烯酸酯（EHA）和双丙烯酸酯（RM257）等]、液晶混合物[向列相液晶（JC-1041，Chisso）和 4-氰基-4′-戊基联苯（5CB）等物质的量混合]、手性添加剂（ZLI4572，Merck）、光引发剂[2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮（DMPAP）]灌注到 15μm 的液晶盒内，用 1.5mW·cm^2 紫外光照射，使丙烯酸酯单体原位光聚合。用于光聚合的光源是金属卤素灯，以保证聚合时不产生相迁移。聚合的每一步都用偏光显微镜检测聚合物的织构。同时还要测定蓝相液晶样品的反射光谱和电光特性等。在聚合物稳定的蓝相中聚合物堆积结构是由小角 X 射线散射测定的。结果表明聚合物网络是立方对称的三维晶格结构，这与蓝相向错晶格结构一致。

实验结果表明，聚合物稳定蓝相液晶体系可获得大于 60℃的温度范围，如表 9.1 所示。

表 9.1 聚合物稳定型蓝相液晶化学组成与温度范围

	单体摩尔分数/%		引发剂摩尔分数/%	液晶摩尔分数/%		手性添加剂摩尔分数/%	转变温度/K		
样品序号	EHA	RM257	DMPRP	JC-1041XX	5CB	ZLI-4572	N*-BP	BP-I	ΔT①/K
1	0	0	0	48.19	47.37	4.44	330.7	331.8	1.1
2	2.37	1.51	0.19	45.08	45.79	5.06	319.5	326.3	6.8
3	3.99	2.60	0.33	44.74	43.44	4.89	<260	326.4	>60
4	5.76	3.66	0.47	42.73	42.54	4.85	<260	326.4	>60
5	6.81	4.33	0.58	39.73	43.69	4.87	<260	327.0	>60
6	4.11②	2.00	0.38	44.40	43.89	5.22	<260	326.2	>60
7	4.00③	2.03	0.34	44.12	44.32	5.17	318.0	326.2	8.2
8	3.06④	0.19	0.19	46.64	44.37	5.01	329.0	330.8	1.8
9	2.76④	1.14	0.20	46.18	44.67	5.01	327.7	329.8	2.1
10	1.16④	2.67	0.21	45.58	45.35	5.04	328.2	329.9	1.7

①ΔT 是蓝相温度范围。

4）T 型结构的液晶分子

Masatada Sato 等[16]报道了具有分子双轴的手性化合物可以稳定 BPⅢ相。他们采用这种 T 型手性液晶分子呈现的无定形 BPⅢ，在快速电场诱导下，产生相转变。由 BPⅢ和 N 相之间的相转变引起的开关，不仅提供明显的黑态，也能提供均匀的亮态。

T 型分子一头具有手性中心，另一头具有极性基团。T 型分子的分子结构如下：

在冷却时，T 型分子呈现下列相序：各相同性液体 49℃，BPⅢ 41℃，N* −10℃玻璃相；熔点温度 61℃。从各相同性到 47℃，冷却速率为 0.1℃/min。所以蓝相 BPⅢ具有较宽的温度范围(8℃)。分子双轴与手性之间的耦合是产生蓝相稳定双扭曲结构的原因。

5）氢键自组装

由于蓝相液晶只出现在手性体系，所以杨槐等[17]希望通过手性给予体 2-氟-4-(2-辛氧基)-苯甲酸(SFBA)和手性接收体 4-(4-反-丙基环己基)苯异烟酸酯(PPI)之间的氢键自组

装，把手性引入液晶体系，如图 9.6 所示。实验结果表明，由 SFBA 与 PPI 所形成的氢键液晶络合物呈现出较宽的蓝相温度和浓度范围。温度范围可达 23.0℃。这个结果说明，氢键自组装是一种拓展蓝相液晶温度范围的有效途径。

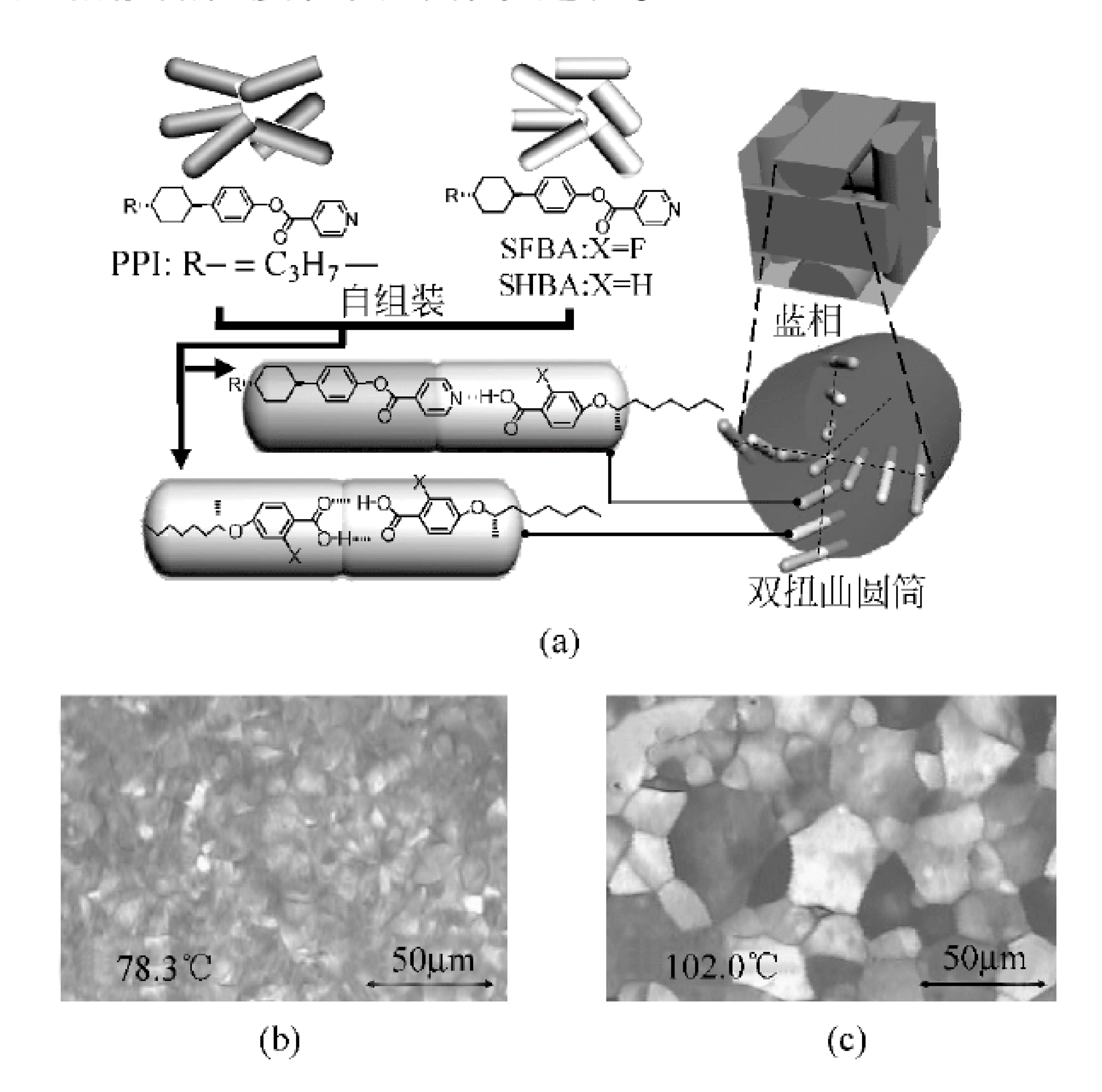


图 9.6　(a) 在氢键自组装中，BP* II 形成的示意图

(b)、(c)均为 BP* Ⅱ织构 POM 图，其中(b)SFBA-PPI，(c)含 10%(摩尔分数)S811 的 SFBA-PPI。SHBA-PPI 不形成 BP 相。

9.1.4　第一个蓝相液晶显示器

2008 年 5 月，三星电子宣布，他们已成功开发世界上第一款蓝相液晶显示屏，它可在空前的 240Hz 刷新频率下工作。三星的 15 英寸蓝相液晶显示屏分别在 2008、2009 国际显示协会(SID)展会上展示[18]。

三星蓝相模式与目前广泛使用的 TN、IPS、VA 模式不同，它不需要液晶取向层，免去任何机械取向和摩擦过程，从而减少了生产工序，降低了制造成本。另外，据称蓝相模式还将减少液晶层对机械压力的敏感性，这有利于提高显示器的稳定性。

蓝相用于显示可见信息时，不是光按照晶格螺距(布拉格反射)选择性反射，而是外加电场通过 Kerr 效应诱导液晶双折射[19]。它的响应时间在亚微秒范围内，使得在采用 RGB LED 背光时，能够实现时序显示，可以不用彩色滤色片，光利用率提高了 3 倍，器件分辨率也因此提高了 3 倍。

目前，为改善动态信息的显示品质，许多 LCD 屏采用 120Hz 帧频过电压驱动以补偿响应时间不足的办法将要过时，因为蓝相模式具有超强响应速度(10～100μs)，允许图像在 240Hz 或更高帧频扫描，而不需要任何过压驱动。

这种显示器只要求盒厚超过 2～3μm，透过率对盒厚不敏感。从制造成品率的角度看，这个特性特别有利于大屏幕的 LCD。

蓝相液晶在面内开关和相关模式时，在各向同性的黑态下，光学上是各向同性的。所以

它的视角宽而且对称。

现在，在 IPS 模式下蓝相液晶的驱动电压还是太高(约 50V)，相应的 Kerr 常数 K 约为 $10nm/V^2$，透过率相当低。为了减小电压，Shin-Tson Wu 等[21]提出一种电极结构设计，能在蓝相液晶盒中产生强的电场，驱动电压可减至 10V，而透过率保持相对比较高(约 70%)。

而采用周期性波纹电极和适当的 Kerr 常数(K 约为 $12.7nm \cdot V^{-2}$)，驱动电压可减至 9.9V，而保持 85.6%的高透过率。

不过，样品归样品，蓝相液晶真正用于显示器并产业化，还需要时间。其关键在于材料本身。

9.1.5 聚合物蓝相液晶

到现在为止，讨论的只涉及小分子蓝相液晶。实际上蓝相液晶还有聚合物一类，包括液晶齐聚物、液晶大分子、液晶网络。其中液晶网络还包括液晶弹性体和液晶热固体。

小分子液晶主要用于显示，在使用状态下是液体，在电的作用下产生不同的电光效应，从而达到显示效果；而液晶聚合物，电很难驱动它，主要作为材料使用。

聚合物蓝相不仅具有小分子蓝相的光学性能，还具有聚合物的可加工性、粘合性等优秀性能，受到学术界和工业界的广泛关注。但是无论是小分子蓝相还是聚合物蓝相，它们的应用必需满足两点：一是具有足够宽的蓝相温度区间；二是在常温，最好在常温以下就有蓝相呈现。

1. 硅氧烷蓝相液晶聚合物

聚合物蓝相的研究报道始于 20 世纪末，无论是研究较多的侧链胆甾液晶聚合物蓝相，还是最近发现的近晶相聚合物蓝相[22,23]都在高温出现。法国 J. M. Gilli 等[24]报道的聚合物最宽蓝相区间为 20℃，也无法应用。

近来，张宝砚等人[25]报道，他们合成了 BPⅢ区间宽达 200℃和蓝相区间宽达 340℃(从 −180℃至 160℃)的蓝相液晶聚合物，实现了聚合物蓝相液晶研究的新突破。

这类化合物是主链为硅氧烷的蓝相液晶聚合物。其分子式如图 9.7 所示。其中 R1 和 R2 为手性基元，R3 是一种非手性的向列液晶基元。他们发现在各向同性态至胆甾相之间除存在蓝相外，还存在未知相态。这种未知相态与其他蓝相一样可以稳定存在，并称为“独立蓝相”。

2. 光学性能[26]

蓝相具备一系列不同于其他物质的光学性能。蓝相显示的色彩与染料和颜料不同，染料和颜料是其本身具有显色基团而显示颜色，而蓝相的颜色是由于其双扭曲的螺距恰好等于某一波段的可见光的波长而显色。正是因为这样，聚合物蓝相有其独特的光学特性。

(1) 布拉格(Bragg)反射

Bragg 反射是蓝相液晶聚合物的重要特性。观察的颜色随视角而变化，这和激光印刷产生的色彩完全不同，激光产生的色彩，无论从什么角度观察都是多种色彩；而对某一蓝相聚合物膜，只要观察角度确定，色彩就确定。

$-(\mathrm{Si(CH_3)(CH_2R1)-O})_m-(\mathrm{Si(CH_3)(CH_2R3)-O})_n-$

蓝相P_1

$-(\mathrm{Si(CH_3)(CH_2R2)-O})_m-(\mathrm{Si(CH_3)(CH_2R3)-O})_n-$

蓝相P_2

R1为 $\mathrm{OCCH_2CH_2CO}$ CO CO $\mathrm{OCH_2CH_2CH_2}$—

R2为 $\mathrm{OCCH_2CH_2CO}$ CO $\mathrm{OCH_2CH_2CH_2}$—

R3为 $\mathrm{CH_3O}$ CO $\mathrm{OCH_2CH_2CH_2}$—

图 9.7　硅氧烷蓝相液晶聚合物

(2) 选择性反射和选择性透过

在可见光下，一般的有色物质从正、反两面观察都是一种颜色，而观察蓝相液晶聚合物膜时，在正反面看到颜色正好互补，即反射光和透过光互补。

(3) 温度与选择性反射波长的关系

图 9.8 是蓝相聚合物膜的反射波长随温度升高的测试结果。由图 9.8 可见，选择性反射波长先红移，后蓝移；即先由橙(20℃)到红(96℃)，然后到蓝(180℃)，180℃以后聚合物的反射波长基本保持不变。螺距随温度先变长，即由橙到红，波长红移很好理解；但到 96℃后，反射颜色随温度升高，反而由红变蓝，波长变短，发生蓝移，目前，尚没有合理解释，是蓝相研究中的重要课题之一。如果要固定某一选定的反射波长，需要把螺距固定。固化螺距也是一个较难的课题。

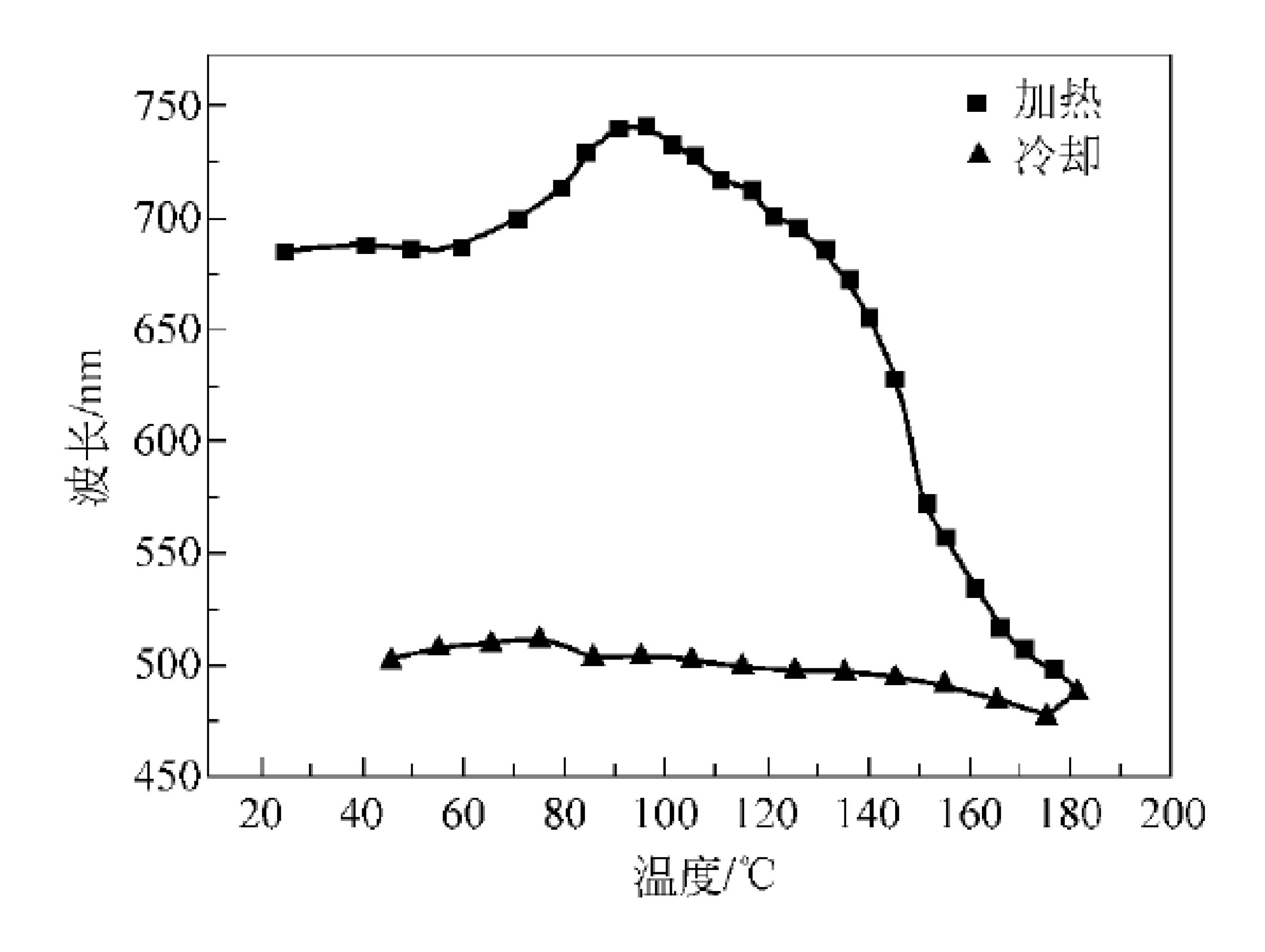


图 9.8　温度与选择反射波长的关系

(4) 温度与旋光度

蓝相液晶具有独特的高度旋光性(改变偏振光振动方向的能力),比任何其他已知的物质都大几百倍甚至更高。图 9.9 是蓝相液晶聚合物固体样品升温和降温时的旋光度测试结果。该样品在 96℃时旋光度最大,当接近各向同性相时,旋光度急剧下降,冷却时旋光度基本维持不变。其结果与图 9.8 的紫外光(UV)测试结果相吻合,在 96℃时选择反射波长或旋光度都出现拐点,也均在 180℃以后选择反射波长和旋光度基本不变。

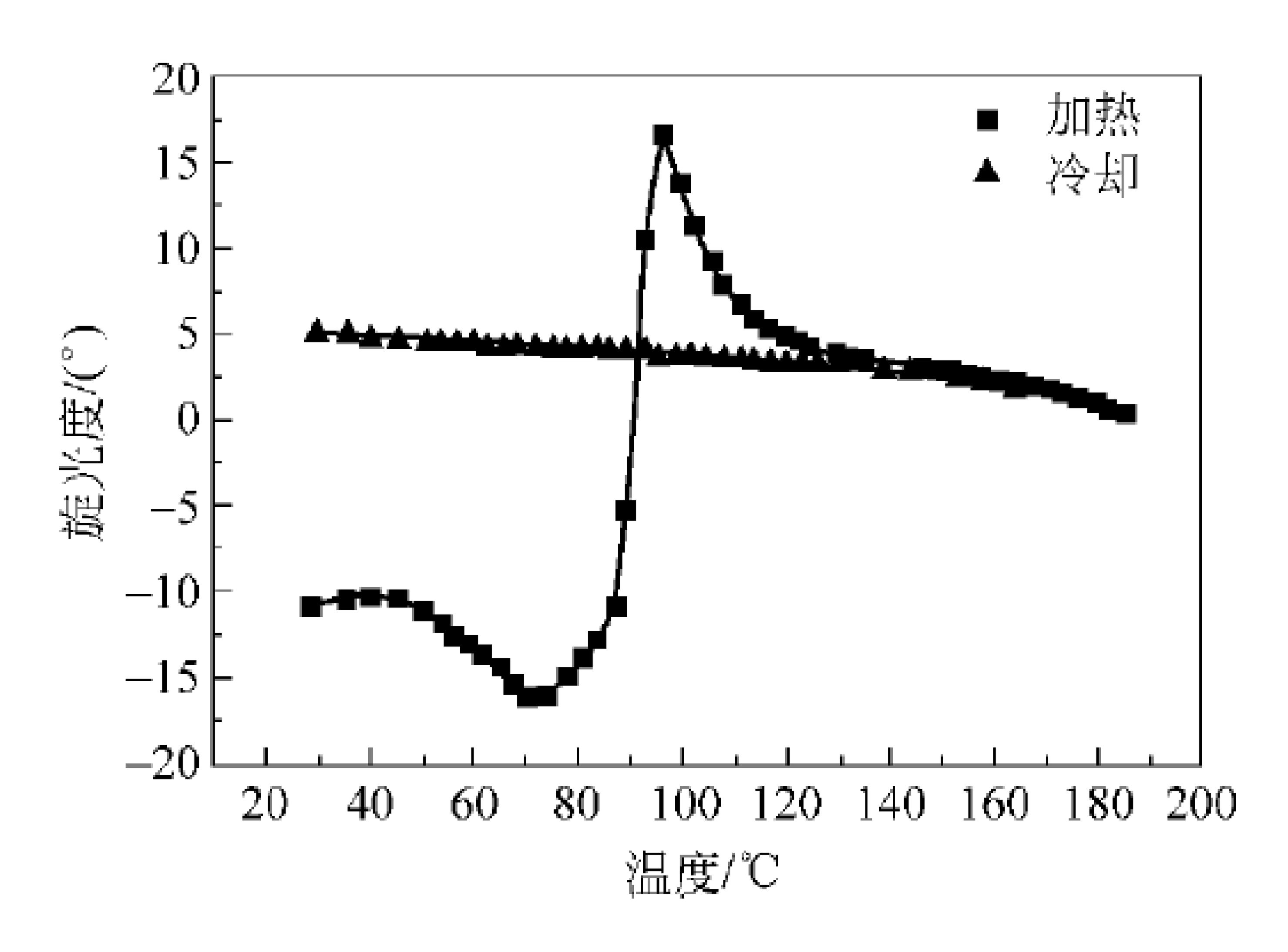


图 9.9 温度与旋光度的关系

(5) 圆二向色性

当自然光入射到蓝相液晶聚合物膜时,螺距与入射光的波长相当时,光被蓝相液晶的螺旋结构分为左旋偏振光和右旋偏振光,它只允许左旋或右旋偏振光的二者之一透过蓝相液晶聚合物膜,另外一种被反射,这种性质就是圆二向色性。这种性能是其他物质所不具备的。

3. 蓝相液晶聚合物的应用

由于具有优秀的成膜性、可加工性、粘合性和特殊的光学性能,蓝相液晶聚合物在以下领域获得应用。

(1) 光学领域

可利用蓝相液晶的选择反射和选择透过的性能制作彩色滤色器、彩色滤光片、彩色偏振片等;利用选择反射光与选择透过光互补的性能制作光学锁和光学开关。此外,在光屏蔽材料等方面也将得到较广泛的应用;利用反射波长随温度变化的关系指示物体的温度变化,用于难测温度的场合,例如发动机使用时的温度指示等。

(2) 印制领域

以蓝相液晶聚合物为原料制备的油墨,利用布拉格反射、圆二色性和不同织构的选择反射和透过性能制作防伪印刷品。这种集多种不同的防伪性能为一身的材料,可用于高端有价证券防伪,也可用于军事文件等特殊需求。

(3) 军事领域

利用蓝相液晶聚合物材料特殊的光学性能可做迷彩材料。在可见光区,可以选择所要隐形军事目标的反射颜色,也可用不同的隐形部位反射不同颜色。多波段兼容的隐形材料的研究代表了隐形材料的技术前沿,蓝相液晶聚合物材料主要用于飞机、坦克等光学隐身。

经过处理几乎能把反射光全部屏蔽，反射接近于零，使光学侦察仪所观察到的反射波或红外辐射波大大减弱；或利用选择性屏蔽，使隐形目标的辐射图像变形，达到以假乱真的效果。

（4）轻工领域

蓝相液晶聚合物可以作为彩色液晶颜料。在服装界，液晶面料以其独特的反射性能，以及在灯光和日光下的不同角度可观察到不同的色彩，必然带来面料的改革，是一个新的发展方向。此外，也给绘画、广告等行业带来创新性契机。

9.2　铁电液晶

液晶自发现至今已有一百余年历史，而铁电液晶的发展才二三十年。1975 年 R. B. Meyer 和 L. Liebert 等[27]合作，合成了 S(+)4-癸氧基苯次甲基-4′-氨基肉桂酸-2-甲基丁酯：

$$n\text{-}C_{10}H_{21}O-\langle\bigcirc\rangle-\underset{H}{C}=N-\langle\bigcirc\rangle-CH=CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2\underset{*}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}HC_2H_5$$

并首次发现这种非固态物质在某一温度范围内呈铁电性。1980 年由 Clark 和 Lagerwall[28]发现了表面双稳态铁电液晶的电光效应后，铁电液晶的基础理论研究和实际应用进入了一个新的发展阶段。

9.2.1　铁电液晶的基本性质

铁电液晶（如 S_C^* 相液晶）分子中含有不对称碳原子，其分子分层排列并沿某一个轴倾斜排列成螺旋状结构，层中每一个分子都与 Z 轴成 θ 的倾斜角，在同一层中，分子长轴方向一致，所有的分子可能的位置均在圆锥体的母线上，如图 9.10 所示。

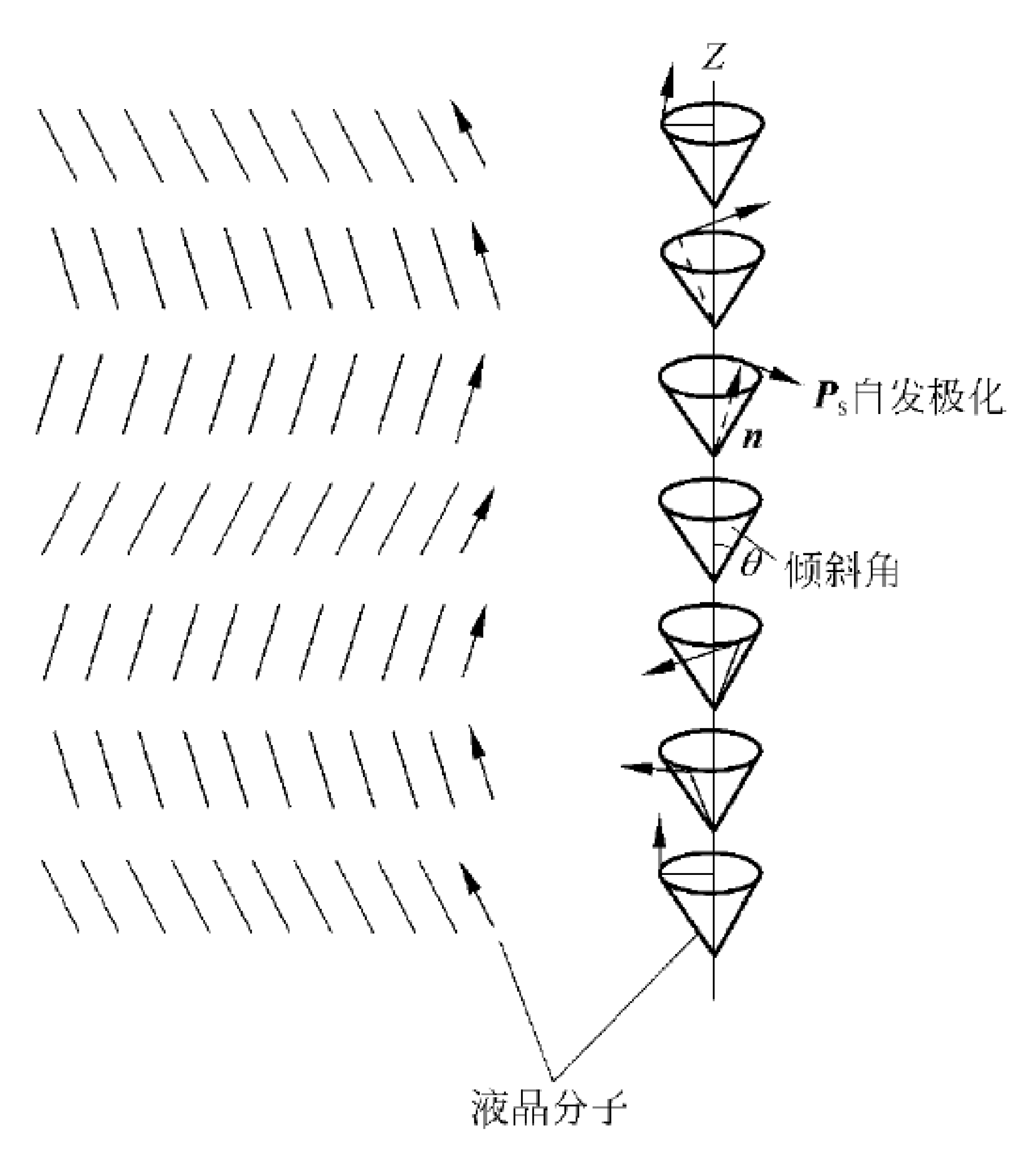


图 9.10　S_C^* 相中液晶分子排列示意图

由于铁电液晶分子是手性分子，因而具有自发极化强度 $\boldsymbol{P}_s$，$\boldsymbol{P}_s$ 大体上与分子长轴垂直，且在层平面(x，y)内[29]，$\boldsymbol{P}_s$ 的方向与圆锥体表面的切线方向一致，如图 9.11 所示[30]。图 9.11 中 $\boldsymbol{n}$ 为液晶分子的指向矢，$\boldsymbol{K}$ 为液晶层的法线方向，$\boldsymbol{P}_s$ 为自发极化强度。

所谓铁电性，是指液晶分子在电(或磁)场作用下，其极化方向发生变化的特性。由于铁电液晶分子内存在不对称中心，分子具有偶极矩，长轴方向上的偶极矢量不为零[31]，但当液晶分子自发地形成螺旋状结构时，从宏观上看，液晶分子不具有铁电性，即 $\langle \boldsymbol{P}_s \rangle = 0$(如图 9.12[32]所示)，这限制了它的应用。为了实现铁电液晶显示，Clark 和 Lagerwall[28]设计了表面稳定铁电液晶(SSFLC)盒，使液晶层厚度(d)小于螺矩(P)，例如液晶盒原可设计为 1.5～2μm。借助于表面作用，强制使铁电液晶的螺旋结构展开，宏观平均自发极化不为零，使其出现双稳态。双稳态的存在使分子可以稳定停留在某个状态，因而具有记忆、存储功能。

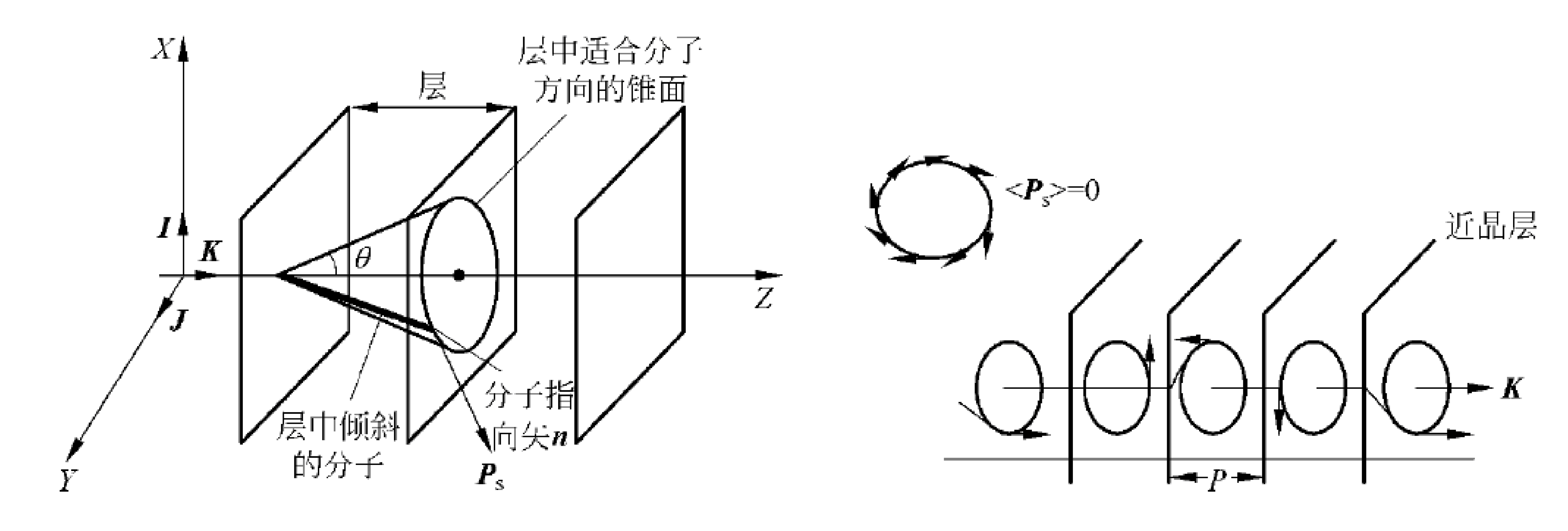


图 9.11　层中液晶分子的位置　　　图 9.12　液晶分子逐层依次排列示意图

铁电液晶分子这种由于表面强制作用的分子排列，可以利用外加电场来保持。在外加电场作用下，可以改变 S_C^* 相液晶分子倾斜角 θ 的方位(即 $+\theta$ 或 $-\theta$)，但倾斜角 θ 不变。如果在该液晶盒的上、下安上偏振片，适当选择它们的偏振方向，则可获得明、暗两种光学状态。这种转换过程要比其他液晶显示器转换方式快得多。其响应时间约为数十微秒至数百微秒，与利用介电各向异性的向列液晶相比快约 10^2～10^3 倍。铁电液晶显示器的视角特性也相当好[33]。但是另一方面，铁电液晶显示器对盒厚和均匀性的要求过于苛刻，分子排列难且耐冲击性差，导致至今无法产业化，尽管在实验室内实现了 14 英寸、显示像素为 VGA 的铁电液晶显示。

9.2.2　铁电液晶的分子结构与分类

铁电液晶作为一种新型的显示材料，在某一温度范围内存在自发极化，且自发极化方向随外加电场的反向而反向，除了具有一般液晶性能外，还有其独特的优点，即响应速度快(可达微秒级)，有记忆功能，容易得到一定的辉度。

要使一般液晶具有铁电性，需要满足：

(1) 分子的几何形状各向相异，长径之比大于 4；

(2) 分子的长轴有一定的刚性；

(3) 分子内含有极性或可极化基团，通过分子间的引力，保证分子取向有序。

还要满足如下要求：

(1) 分子要有一个倾斜近晶相；

(2) 液晶分子为手性化合物，而非外消旋体；

(3) 液晶分子和手性基团部分围绕自身分子长轴的旋转受阻，而产生一个偶极矩，该偶极距垂直于分子长轴且平行于分子层平面。

二三十年来，人们合成了大量铁电液晶化合物，按其官能团不同分为以下几类[34]。

1. 席夫碱类

通式为：

$$n\text{-}C_mH_{2m+1}O-C_6H_4-N{=}CH-C_6H_4-CH{=}C(X)-COOCH_2\overset{*}{C}H(CH_3)C_2H_5$$

其中：$m=6\sim12$，X＝H、CH_3、Cl、CN，典型化合物见表 9.2(1、2)。

席夫碱类铁电液晶为最早合成的铁电液晶，其手性近晶 C 相(S_C^*)温度在 70～100℃之间，由于分子内存在碳氮双键，化学稳定性受到影响，在潮湿空气中易水解，降低液晶使用寿命。近几年人们用 2,4-二羟基苯甲醛代替对-羟基苯甲醛[35]，由于羟基的氢原子能与氮原子形成分子内氢键，增加了分子的侧向偶极矩，同时也使液晶分子稳定性提高。这类化合物与过渡金属络合为新型的铁电液晶。

$C_nH_{2n+1}O$ ... $CH{=}CH-COOR^*$ ... $R^*OCO-CH{=}CH$ ... OC_nH_{2n+1} (N→M←N, O—M—O)

$R^* = -\overset{*}{C}H(CH_3)COO(CH_2)_mCH_3$

M=Cu、V、Pd

n=5,10　m=1,3

2. 苯基羧酸酯类

通式为：

$$n\text{-}C_mH_{2m+1}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}O-C_6H_4-X-R^*$$

其中：m=8～12，　X＝—O 、$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}O$ 、$-O\overset{O}{\overset{\|}{C}}$

R*为 $-CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)C_2H_5$ 、 $-CH_2\overset{*}{C}H(Cl(CN))C_2H_5$ 、 $-\overset{*}{C}H(CH_3)C_nH_{2n+1}(n\geqslant2)$ 、 $-O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{*}{C}H(Cl)CH(CH_3)_2$

李国镇等合成了许多这类铁电液晶[36,37]，苯基羧酸酯类铁电液晶的化学性能和电化学性能较席夫碱类稳定，但 S_C^* 相温度范围不宽。手性基团不同，自发极化强度也不同，但在苯环上有取代基(Cl、Br、CN)，则分子的铁电性消失。典型化合物见表 9.2(3、4)。

表 9.2　典型铁电液晶分子结构与自极化强度

化合物	分子结构	S_C^*	P_s/(nC/cm²)
1	$C_{16}H_{21}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=CHCOOCH_2\overset{*}{C}H(CH_3)C_2H_5$	(63)76～92	4～10
2	$C_2H_5CH(CH_3)CH_2O-C_6H_3(OH)-CH=N-C_6H_4-C_8H_{17}$	35.6～50	
3	$C_{10}H_{21}-C_6H_4-COO-C_6H_4-CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)OC_2H_5$	(9)～28	15
4	$C_{10}H_{21}-C_6H_4-COO-C_6H_4-OCH_2\overset{*}{C}H(CH_3)C_2H_5$	49～55	1.2
5	$C_{10}H_{21}O-C_6H_4-C_6H_4-OOC-\overset{*}{C}HCl-\overset{*}{C}H(CH_3)C_2H_5$	35～55	220
6	$C_8H_{17}O-C_6H_4-COO-C_6H_4-C_6H_4-COO-\overset{*}{C}H(CH_3)C_6H_{13}$	(85)92.5～136.8	50
7	$C_{12}H_{25}O-C_6H_4-C_4H_2N_2-COO-C_6H_4-COO-\overset{*}{C}H(Me)COOC_2H_5$	(114)117～131	62
8	$C_6H_{13}-C_3HN_3-C_6H_4-O(CH_2)_5\overset{*}{C}H(CH_3)C_2H_5$	37～79.3	<0.1
9	$C_4H_9CH(CF_3)CH_3CH_2O-C_6H_4-OOC-C_6H_4-C_6H_4-OC_{12}H_{25}$	40～119	28

说明：圆括号内的温度为单变态温度，即冷却时的显现液晶相的温度。

3. 联苯类

通式为：

$$RX-C_6H_4-C_6H_4-Y-C_6H_4-OR'$$

其中，R、R′其一为手性基团，另一为直链烷基：

X=—O、—COO、—OOC，Y=—COO、—OOC、—CH_2CH_2O—C(=S)—S—

中心桥键对液晶性能影响较大。联苯类铁电液晶的合成和性能研究，一直是铁电液晶研究领域最活跃的。典型化合物见表 9.2(化合物 5、6)、表 9.3、表 9.4。

表 9.3　分子结构与铁电介晶相的关系

化合物	分子结构	介　晶　相
10	$n\text{-}C_8H_{17}O-C_6H_4-C_6H_4-C(=O)-OCH_2\overset{*}{C}H(CH_3)C_2H_5$	$S_C^* \rightleftharpoons S_A \rightleftharpoons I$
11	$n\text{-}C_8H_{17}O-C_6H_4-C_6H_4-O-C(=O)CH_2\overset{*}{C}H(CH_3)CH_2CH_3$	$S_C^* \rightleftharpoons I$
12	$C_2H_5\overset{*}{C}H(CH_3)(CH_2)_3O-C_6H_4-C(=O)-O-C_6H_4-OC_8H_{17}$	$S_C^* \rightleftharpoons Ch \rightleftharpoons I$
13	$n\text{-}C_8H_{17}O-C_6H_4-C(=O)-O-C_6H_4-O(CH_2)_3\overset{*}{C}H(CH_3)C_2H_5$	$S_C^* \rightleftharpoons S_A \rightleftharpoons Ch \rightleftharpoons I$

说明：I 为各向同性液体；Ch 为胆甾相；S 为近晶相。

表 9.4　取代基对铁电液晶自极化强度的影响

化合物	分子结构	S_C^* 相温度/℃	P_s/(nC/cm²)
14	$C_6H_{13}-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=CHCOOCH_2\overset{*}{C}H(Cl)C_2H_5$		15
15	$C_8H_{17}O-C_6H_4-C_6H_4-OC(=O)-C_6H_4-O\overset{*}{C}H(CH_3)C_6H_{13}$	78～99	－45
16	$C_8H_{17}O-C_6H_4-C_6H_4-OC(=O)-C_6H_3(F)-O\overset{*}{C}H(CH_3)C_6H_{13}$	64.5～97.2	－78
17	$C_8H_{17}O-C_6H_4-C_6H_4-OC(=O)-C_6H_3(CN)-O\overset{*}{C}H(CH_3)C_6H_{13}$	67.4～90	＋160
18	$C_8H_{17}O-C_6H_4-C_6H_4-C(=O)O-C_6H_4-C(=O)O\overset{*}{C}H(CH_3)C_6H_{13}$	118.5～120	＋70
19	$C_8H_{17}O-C_6H_4-C_6H_4-C(=O)O-C_6H_3(F)-C(=O)O\overset{*}{C}H(CH_3)C_6H_{13}$	128.4～124.2	＋60

续表

化合物	分子结构	S_C^* 相温度/℃	P_s/(nC/cm²)
20	$C_8H_{17}O$—⟨苯环⟩—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}O$—⟨苯环⟩—⟨苯环(F)⟩—$O\overset{*}{C}H(CH_3)C_6H_{13}$	67.0～117.1	－20
21	$C_8H_{17}O$—⟨苯环⟩—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}O$—⟨苯环⟩—⟨苯环(CN)⟩—$O\overset{*}{C}H(CH_3)C_6H_{13}$	—	—

4. 杂环类

通式为：

$$R-X-⟨苯环⟩-A-X'-R'$$

其中，R、R′其一为手性基团，另一为直链烷基：

X、X′＝ $O\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ 、$\overset{O}{\overset{\|}{C}}O$ 、O 、无

A＝ 嘧啶环、哒嗪环、吡啶环、吡嗪环、噻二唑环、三嗪环、二噻烷环、二噁烷环

杂环类铁电液晶的发现较晚，是比较新的一类，数目与日俱增，性能各有不同。有的杂环类铁电液晶 S_C^* 相温度较宽，螺距长，添加到混合液晶中能使分子倾斜排列。由于碳氮电负性不同，杂环类铁电液晶分子有一个侧向偶极矩，有利于制备负介电各向异性铁电液晶。典型化合物，见表 9.2(化合物 7)。

在各种类型分子骨架(核)中，弯曲的噻吩环体系受到重视[38]。Kalerina Cernovska 等人[39,40]提出稠环噻吩衍生物、苯并噻吩并[3,2-b]苯并噻吩(BTBT)可以成功地用于设计反铁电液晶，它们不同于一般的铁电液晶结构。然而，存在着刚性的、大而稠密的分子骨架，导致这类材料具有较高的转变温度[39]。与此同时，他们引进三环杂环体系，其中噻吩并苯并呋喃(1)，形成新的分子骨架，这类化合物呈现宽温度范围(约 100K)的 S_C^* 相。表 9.5 给出以噻嗯并噻吩为核心的液晶化合物相关的相转变温度。

BTBT　　1　　2

5. 含氟类

液晶分子的支链或分子骨架上有氟取代的液晶，称为含氟液晶。一般铁电液晶粘度较大，而含氟类铁电液晶能有较小的粘度，有利于提高响应速度。其次，氟的电负性大，氟取代能增加液晶分子的侧向偶极矩，有利于制备高自发极化强度、负介电各向异性铁电液晶，典型化合物见表 9.4。

表 9.5 冷却速度为 5℃/min 时测得的相转变温度 T、和熔点 m. p. ℃

化合物	m	n	m. p.	C		S_C^*		N^*	BP		I
22	6	8	119	•	112	•	203	•		210	•
23	6	9	116	•	111	•	207	•		208	•
24	6	10	120	•	112	•	215	•		217	•
25	6	12	119	•	114	•	210	•		211	•
26	8	8	120	•	114	•	219	•	•	225	•
27	8	9	114	•	106	•	205	•	•	211	•
28	8	10	117	•	111	•	208	•		210	•
29	8	12	114	•	110	•	205				•

9.2.3 铁电液晶的分子结构与性能

对于有实用价值的铁电液晶，除要求有热化学、光化学、电化学稳定性外，还希望具有高自发极化强度、宽相变温度、长螺距、低旋转粘度、液晶从各向同性液体冷却时出现 S_A 相和 S_C^* 相，以满足分子定向排列需要。下面讨论分子结构与物理性能的关系。

1. 分子骨架结构的影响

铁电液晶的分子骨架很重要，因为它是液晶分子能否形成层状结构的基础，即是否产生近晶相，产生什么样的近晶相，是否产生合理相序的基础。进一步的研究表明，分子核不仅对相序，而且对铁电液晶其他性能也有着重要影响[41]。

一般来说，影响铁电液晶介晶相有两个因素。

(1) 分子空间结构和分子偶极特性

不同分子结构有不同的铁电中介相。如果分子结构相似，分子骨架中 π 电子离域的范围不同，铁电中介相也就不同。π 电子的离域大，有利于形成近晶相。此外，铁电液晶分子的末端烷基至少是六个碳才有可能出现铁电中介相。

(2) 手性基团与所连芳环的离域程度

手性基团与离域较大的芳环相连接，不出现 S_A 相。所以，手性基团与离域较小的芳环相连，有利于形成更稳定的铁电介晶相。

Nobuyuki Shiratori[42]、Shinich Sugita[43]、R. Iglesias[44]等合成了一系列相同手性端基和非手性端基、不同分子骨架结构的液晶，并研究了它们的相行为和相应铁电液晶性能，结果分别见表 9.6、表 9.7。

由表 9.6 可以看出：

(1) 含三个苯环并带有酯基的分子核结构均有正常的相序，其中 S_C^* 相出现在高于 100℃ 的范围。双环分子核结构一般不出现 S_C^* 相，更无希望的正常相序(表 9.6 化合物 35、36)。

表 9.6 部分铁电液晶的分子结构与相变温度

化合物	结构式
30	$C_8H_{17}O-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{*}{C}F(CH_3)C_5H_{11}$
31	$C_8H_{17}O-C_6H_4-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{*}{C}F(CH_3)C_5H_{11}$
32	$C_8H_{17}O-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_4-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{*}{C}F(CH_3)C_5H_{11}$
33	$C_8H_{17}O-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{*}{C}F(CH_3)C_5H_{11}$
34	$C_8H_{17}O-C_6H_4-C_4H_2N_2-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{*}{C}F(CH_3)C_5H_{11}$
35	$C_8H_{17}O-C_6H_4-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{*}{C}H(CH_3)OC_4H_9$
36	$C_8H_{17}O-C_4H_2N_2-C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{*}{C}H(CH_3)OC_4H_9$

化合物	相变温度/℃						$P_s/(nC/cm^2)$	
	C	S_X	S_C^*	S_A	N^*	I	T_{AC}①	T_s 最大
30	103		(100)	141			5	15
31	104		136	156			33	146
32	108		113	130			76	176
33	172		174	191			87	87
34	88		130				250	428
35	87.7							
36	18.5							

① 在 S_C^* 相范围内某温度下的 P_s。

(2) 分子骨架中引入杂环，通常有利于自发极化强度的提高，但能否出现正常的相序还与手性端基有关。

(3) 分子核中引入酯基可能降低自发极化强度。酯基离手性中心近的，降低幅度大；且酯基越多，降低幅度越大(比较表 9.6 化合物 30、31、32、33)。

其中，杂环结构的影响，有必要作进一步探讨。

N. Shiratori[45] 在讨论嘧啶环的引入对自发极化的贡献时，认为嘧啶环对促进这些分子的骨架部分间的相互作用起了巨大作用，见表 9.7。他们的研究结果表明，分子核中的偶极矩对 P_s 值的影响小，而分子骨架部分的大小、形状、相邻分子骨架部分间的分子相互作用，则起很大作用。例如表 9.6 中的化合物 34 的大 P_s 值($428nC/cm^2$)，意味着嘧啶环极大

表 9.7　杂环结构的铁电液晶性质的影响

化　合　物	结　构　式
37	$C_8H_{17}O$—⟨苯环⟩—⟨苯环⟩—⟨苯环⟩—O—C(=O)—$\overset{*}{C}H(CH_3)OC_4H_9$
38	$C_8H_{17}O$—⟨嘧啶环(N,N)⟩—⟨苯环⟩—⟨苯环⟩—O—C(=O)—$\overset{*}{C}H(CH_3)OC_4H_9$
39	$C_8H_{17}O$—⟨苯环⟩—⟨嘧啶环(N,N)⟩—⟨苯环⟩—O—C(=O)—$\overset{*}{C}H(CH_3)OC_4H_9$
40	$C_8H_{17}O$—⟨苯环⟩—⟨嘧啶环(N,N)⟩—⟨苯环⟩—O—C(=O)—$\overset{*}{C}H(CH_3)OC_4H_9$
41	$C_8H_{17}O$—⟨苯环⟩—⟨苯环⟩—⟨嘧啶环(N,N)⟩—O—C(=O)—$\overset{*}{C}H(CH_3)OC_4H_9$

化合物	相变温度/℃						P_s/(nC/cm²)	
	C	S_X	S_C^*	S_A	N^*	I	T_{AC}①	T_s 最大
37	148.5		167.0		195.5		+180	+117
38	29.0		118.0		128.5		+41	+65
39	88.0		148.0				+137	+215
40	83.0	90.0	149.0		157.0		+83	+147
41	133.8		137.5				+②	+155

① 在 S_C^* 相范围内某温度下的 P_s。

② 由于结晶，P_s 值未测到。

地促进了分子间分子骨架各部分的相互作用。S. Sugnta 等[43]则认为嘧啶环的作用是由于2-苯基嘧啶骨架的平面结构引起的电子离域作用(delocalization)，这会增加离域极化度并提高分子间的吸引相互作用，导致 P_s 值增加；与非手性链带氧的嘧啶化合物相比，不带氧的非手性链的嘧啶化合物 P_s 相对小，可能是由于氧有垂直于该分子的偶极矩，从而增加了分子间的相互吸引作用。

2. 侧向取代基的影响

Alexej Bubnov 等[46,47]系统研究了酯类液晶不同侧向取代基对液晶相态和物理性质的影响。从表 9.8 可见如下影响：

与酯基连接的不含取代基的化合物(42)呈现 S_A^* 和铁电相 S_C^* 温度范围比较窄；在靠近手性中心的苯环侧向引进甲氧基(43)，降低了相转变温度及熔点。而相序与不含取代基的相同。在中心苯环的甲氧基(44)完全破坏了介晶行为，观察不到液晶相；46 远离手性中心的侧向甲氧基只显示单向、低温、非倾斜的 S_X 相。

化合物 45，不含手性链的醚基连接，但和位于中心苯环甲氧基连接，呈现扭曲晶界近晶A(TGBA)相(很窄的温度范围，大约只有 2℃)和铁电 S_C^* 相，而不再出现 S_A^*。

表 9.8 不同侧向取代基的影响 ℃

$C_8H_{17}O\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)_n$—(X-苯环)—$\overset{O}{\overset{\|}{OC}}$—(Y-苯环)—$\overset{O}{\overset{\|}{OC}}$—(Z-苯环)—$\overset{O}{\overset{\|}{OC}}$—$\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HOC_{10}H_{21}$ (*)

	n	X	Y	Z
42	1	H	H	H
43	1	H	H	OCH_3
44	1	H	OCH_3	H
45	0	H	OCH_3	H
46	1	OCH_3	H	H

	熔点	C		S_X		S_C^*		TGB①		S_A^*		I
42	92	•	68			•	101			•	105	•
43	62	•	8			•	44			•	62	•
44	73	•	41									•
45	77	•	53			•	88	•	90			•
46	66	•	38	•	48							•

① TGB 为扭曲介晶，近晶相的一种结构。

3. 端基的影响

1）端基对铁电液晶相态的影响

为说明端基对铁电液晶的影响，下面以 Wen[48] 等合成的含 2，3，5，6-四氟化-1，4-苯取代物 4 个系列液晶化合物（A、B、C、D）为例进行讨论。

A $H(CH_2)_nO$—(F-苯环)—C≡C—(苯环)—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}O$—(苯环)—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2C^*H(CH_3)C_2H_5$

B $C_2H_5C^*H(CH_3)CH_2O$—(F-苯环)—C≡C—(苯环)—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}O$—(苯环)—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_nH$

C $H(CH_2)_nO$—(F-苯环)—C≡C—(苯环)—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}O$—(苯环)—$OCH_2C^*H(CH_3)C_2H_5$

D $C_2H_5C^*H(CH_3)CH_2O$—(F-苯环)—C≡C—(苯环)—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}O$—(苯环)—$O(CH_2)_nH$

这类化合物端基的影响受到特别重视。首先，它的同系物的熔点随烷氧基加长而降低；其次，随端基烷氧链加长，S_A 和 S_C^* 相的热稳定性增加，而 Ch 相减少；并且，只有当烷氧链（n）不太长时，清亮点随端基链长有规律地奇偶变化[49,50]，否则随端基链长清亮点降低。

大多数系列 A 的化合物呈现双向 Ch、S_A 和 S_C^* 相，然而，$n=1$ 的化合物不呈现 S_A 相，$n=2$ 和 $n=3$ 的化合物则出现单向 S_C^* 相和双向 Ch、S_A 相。有意思的是所有这些含氟化合

物都有很宽的介晶相和很好的相序，所以具有良好的应用前景[48]。

C 系列手性化合物的相转变温度列于表 9.9[51]。从表 9.9 可见相转温度与 C 系列烷氧链长度(n)的关系。当烷氧链长度增加时，相转变温度没有有规律下降的倾向。只是化合物 52、54、55 呈现单向 S_C^* 相。

比较 A 与 C 系列的相转变温度，可以看到系列 C 的化合物与相同端基烷氧链的系列 A 相比，更倾向于有更高的熔点和更低的清亮点。而且，系列 A 化合物呈现手性近晶 C 相(单相或双相)和近晶 A 相，而系列 C 不具有近晶 A 相，只有三个化合物出现单向近晶 C 相。这似乎表明，在烷基链的羧基平面上存在烷氧基将明显改变液晶相和相转变温度。

如果把系列 C 化合物两个端基对换，得到系列 D[51]。系列 D 与 C 的主要区别是系列 C 中的手性烷氧基与苯撑共轭，而在系列 D 中不存在这种共轭。其结果是系列 D 有更高的热稳定性，但它们不出现 S_C^* 相。这说明，在这种含氟结构中，为了得到 S_C^* 相，手性基团和羧基必须彼此靠近。这点很重要。

Roberta Cassano 等[52]还详细讨论了在三苯环酯类化合物中，端基结构对铁电液晶的螺距、倾斜角和响应时间的影响。

表 9.9　系列 C 的相转变温度　℃

C　$H(CH_2)_nO$—(F-苯环)—C≡C—(苯环)—C(=O)O—(苯环)—$OCH_2C^*H(CH_3)C_2H_5$

化合物	n	C		S_C^*		N^*		I
47	1	•	81.3			•	148.8	•
48	2	•	91.8			•	166.8	•
49	3	•	108.1			•	160.1	•
50	4	•	98.7			•	162.2	•
51	5	•	102.4			•	150.2	•
52	6	•	81.4	•	(78.1)	•	136.3	•
53	7	•	98.6			•	137.8	•
54	8	•	85.6	•	(82.0)	•	136.3	•
55	9	•	82.2	•	(82.1)	•	131.3	•

说明：圆括号表示单向转变。

2）端基对铁电液晶自发极化强度的影响

影响铁电液晶自发极化强度大小的主要因素是分子旋转受阻程度大小。若用手性仲醇代替伯醇，则铁电液晶的 P_s 值成倍提高，见表 9.2(1，6、7)及表 9.4，这是因为手性仲醇使分子旋转受阻。

仲醇(旋转受阻)　　伯醇(旋转无阻)

在苯环邻位引入极性取代基，对自发极化强度产生两种影响：若手性基团以烷氧基相连时，P_s 增加，见表 9.4(15、16、17)；若手性基团以酰氧基相连，则 P_s 降低，见表 9.4(18、19)。这是因为偶极矩方向不同，使整个分子的偶极矩增加或减弱。

偶极矩μ方向一致，叠加　　　偶极矩μ方向相异，减弱

若联苯上有较小取代基，分子仍呈铁电性。当取代基较大或有多元取代时，分子径向变宽，铁电性消失，见表 9.4(20、21)。

9.2.4 高分子铁电液晶

高分子铁电液晶(FLCP) 的响应速度比向列相液晶快，具有自发极化，且化学性质稳定、易加工成型及较高的力学强度等性质。已知的铁电性液晶高分子有侧链型、主链型及主侧混合型，但目前研究较多的是侧链型，因为在光电方面对其应用的期望很大。1984 年 Shibaev 等[53]首次报道了铁电性液晶高分子的合成，Decobert[54]、Dubois 等[55]也分别报道了铁电性液晶高分子的合成和主链柔性基团长度对铁电性液晶高分子化合物性能的影响，此后国内外学者对于铁电性液晶高分子的研究日益活跃起来。1990 年，Dumon 等[56]报道了一种含有两个手性碳原子的聚硅氧烷类铁电性液晶高分子，其 P_s 值可达 120nC/cm^2(40 ℃)，响应时间为毫秒级。特别是 Ujiie 等[57]报道的聚酒石酸酯铁电性液晶高分子，该分子中，虽然手性中心被 6 个亚甲基与介电单元隔开，但两个手性中心在极化的 C ═O 上，形成立体极化对，导致 P_s 值很大(5mC/m^2)，比一般铁电液晶高分子的 P_s 值要高 150～500 倍。大大缩短了响应时间。国内张其震[58]、漆宗能等[59,60]也对铁电性液晶高分子进行了一系列研究。

铁电液晶高分子主要分为主链型、侧链型及主侧混合型，其中主要是侧链型。铁电液晶高分子的合成，涉及手性分子的合成，有一定的难度。

1. 主链型铁电液晶高分子

Ujiie 等[57,61]曾报道合成了一种主链型铁电液晶高分子。他们先合成了含介晶单元的单体，再经过缩聚反应，得到相应的主链型铁电液晶高分子。主链型铁电液晶高分子的不足之处在于其 P_s 值较小，因此人们更多关注的是侧链型铁电液晶高分子。

2. 侧链型铁电液晶高分子

侧链型铁电液晶高分子的合成方法一般有两类，一类为先合成侧链上具有铁电介晶单元的含双键单体，再聚合而成，大多采用自由基聚合的方法；另一类方法是通过聚合物的活性官能团反应，如聚甲基硅氧烷、聚丙烯酸钠[62]、聚亚甲基丁二酸钠[63]等与含活性官能团的小分子铁电介晶化合物反应而得。

侧链型铁电液晶高分子主要有聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、聚 α-氯丙烯酸酯类、聚硅氧烷类等。

（1）聚丙烯酸酯类

这类铁电液晶高分子合成的报道较多[53,55,59,60,64]，最早的报道见于 1984 年 Shibaev[53] 合成的铁电液晶高分子，其结构式如下：

$$\left[H_2C-CH \right]_n,\quad -CH- \text{上连} -C(=O)-O-(CH_2)_m-O-R1-O-C(=O)-R2-C(=O)O-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)C_2H_5 \quad (m=6\sim12)$$

1985 年 Uchida 等[65]报道了一种新的侧链型铁电液晶高分子。他们先合成含有间隔基、铁电介晶单元及末端带有反应性官能团的分子，再将其与丙烯酸反应，得到丙烯酸型铁电介晶单体，再聚合成侧链型 FLCP，该方法属于上述第一类合成方法。

（2）聚甲基丙烯酸酯类

Dubois 等[55]及 Shibaev 等[53]都合成了此类铁电液晶高分子。Dubois 等的合成路线是先将介晶单元与 MMA 反应，再经过酯化反应接上手性基团，得到甲基丙烯酸酯型铁电液晶单体，最后聚合，得到侧链型聚甲基丙烯酸酯类铁电高分子液晶。结构式如下：

$$\left[H_2C-C(CH_3) \right]_n,\quad -C(CH_3)- \text{上连} -C(=O)-O-(CH_2)_m-O-C_6H_4-C(=O)-O-C_6H_4-O-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-C_2H_5 \quad (m=2,6,12)$$

（3）聚 α-氯丙烯酸酯类

Dubois[55]、Deobert 等[54]报道合成了该类铁电液晶高分子化合物，结构式如下：

$$\left[H_2C-C(Cl) \right]_n,\quad -C(Cl)- \text{上连} -C(=O)-O-(CH_2)_m-O-C_6H_4-C(=O)-O-C_6H_4-O-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-C_2H_5 \quad (m=2,6,12)$$

该聚合物的合成与 Dubois 报道的聚甲基丙烯酸酯类合成过程相似。

（4）聚硅氧烷类

Shenouda 等[66]报道了该类 FLCP 合成。先合成带有乙烯基及手性介晶单元的小分子单体，再将其通过硅氢反应接到相应的高分子链上。属于上述介绍的第二类合成方法。

$$H_3C-Si(CH_3)_2-O-\left[Si(CH_3)(H)-O\right]_n-Si(CH_3)_2-CH_3 + n\,H_2C{=}CH(CH_2)_mO-C_6H_4-C_6H_4-CO-O-C_6H_4-CO-O\overset{*}{C}H(CN)C_4H_9$$

$$\xrightarrow[(CH_3)_2CHOH,\ N_2,\text{加热24h,无水}]{H_2PtCl_4(5\%),\text{钠干燥过的甲苯}} \left[Si(CH_3)(-(CH_2)_{m+2}-O-C_6H_4-C_6H_4-CO-O-C_6H_4-CO-O-\overset{*}{C}H(CN)-C_4H_9)-O\right]_n \quad (m=4,6,11)$$

近年来，国内的张其震等[58]还报道了 S_C^* 相硅碳烷树状分子液晶合成。此外，马建标等曾报道合成了 5 种铁电液晶单体和 5 种聚硅氧类铁电液晶高分子[67]。

9.2.5 应用及展望

1. 显示领域

铁电液晶作为一种新型的显示材料早已被人所熟知。早在 20 世纪 80 年代，Clark 和 Lagerwall[68]开发的表面稳定的铁电液晶显示器(SSFLCD)所展示的双稳态，已经吸引了许多人的极大兴趣。而且其所具有的响应速度快(微秒级)、视角大、低能耗等优点使其确有可能用于显示产业。1988 年第十二届国际液晶会议上，展出了使用铁电液晶的个人电脑。同年，日立公司推出了铁电液晶平板显示器。1989 年日本又利用反铁电液晶，首先展出了样机[69]。这个时期人们对铁电液晶投以极大热情，抱以很大希望。因此一段时间内在世界范围内形成了铁电液晶在显示领域应用研究的高潮。不过后来，由于制作工艺上的若干难点难以逾越，铁电液晶显示器逐渐淡出了人们的视线。

尽管如此，学术界仍然有不少人相信铁电液晶的某些独特优点，使其在显示产业上依然有广阔的应用前景，并为此不懈努力。2008 年，Toru Fujisawa[70]报道，采用聚合物稳定的 V 形铁电液晶，制作成功了场序全彩液晶显示器(FS-FC LCD)。该显示器对角线 4 英寸，盒厚 1.9mm，像素 800×600，响应时间 100～200μs，连续灰度级。图 9.13 为采用聚合物稳定的 V 形铁电液晶制作的场序全彩液晶显示器。

总之，铁电性液晶在液晶显示方面的广泛应用是值得期待的。



图 9.13 场序全彩液晶显示器

2. 非线性光学效应

自 19 世纪 60 年代第一台激光器研究成功后，非线性光学(NLO)材料的研究得到迅猛

发展。最初研究的 NLO 材料主要是无机半导体材料，如 $LiNbO_3$、$LiTiO_3$ 等，但无机半导体材料存在着一定的不足，它的非线性光学系数低，响应速度慢，单晶生长困难，价格昂贵，不易器件化等。而有机材料具有优良的非线性光学性能，它的透光波长宽，响应速度快，光损伤阈值高，因此成为目前 NLO 材料研究的热点。NLO 材料中含非对称中心的生色团需要外加电场极化，使有机材料产生偶极矩[71,72]。铁电性液晶高分子化合物 S_C^* 相中具有永久偶极矩，因此无需外加电场极化，它本身就能够满足二阶非线性光学效应的要求。铁电性液晶高分子除了有机材料具有的透光波长宽、光损伤阈值高、非线性光学系数高等优点外，还具有高分子材料在制备、加工和装配方面的优点。此外，还可以通过改变其主链或侧链结构来获得多种性能的非线性光学材料[73]。Niciri[74]等合成了一种新型铁电液晶高分子，其分子结构包括两个部分，一部分为不含介晶单元的高分子链，另一部分为含介晶单元及手性中心的高分子链，这种材料可满足响应速度快及室温下具有较宽的近晶相区的要求。它的响应时间已达到微秒级，而一般铁电液晶高分子的响应时间为毫秒级，可见该化合物大大地提高了响应速度。铁电性液晶高分子在光通信、光计算、光信息处理、光学记录、全光开关、光调制器等方面具有广泛的应用前景。

3. 铁电液晶的其他应用

1）采用铁电液晶的光偏振调制器[75]

光偏振调制对于许多应用是至关重要的，例如偏振仪、椭偏仪、光谱仪、显微镜、光通信等[76]。现在几种光偏振调制技术都得到很好的发展，例如固体晶体的 Kerr 和 Pockls 效应[77]、各种异性盘的机械旋转[78]、液晶的电光效应[79]。对所有这些技术，液晶的应用是最有前途的，其原因在于它的固有特性，低驱动电压和低能耗，相对快速的响应时间，大的开口率和低成本。

2）用于脉冲焊接的快速开关头盔

在目前的技术中，大多使用向列相液晶，但是响应时间在毫秒量级，较慢。向列相液晶的缺点还在于对驱动电压不敏感，如果改用铁电液晶的光偏振调制器，它的优点至少表现在：

（1）响应时间快，在微秒量级；

（2）光响应取决于外加电场的信号；

（3）铁电液晶指向矢的面内开关可提供连续灰度，同时，如果采用 V 形模式没有阈值电压限制和滞后。

用于电焊的快速光阀的头盔长期以来一直是液晶的一个实际应用。但是随着新的脉冲焊接技术的成功应用，传统的向列相液晶由于其响应速度不足以阻挡脉冲焊接的强光变化，应用面临困难。铁电液晶提供了新的可能。B. Caillaud 等[80]采用铁电液晶的头盔防护镜，其开关时间约 200μs，在两个脉冲之间足以阻挡高光强。与传统的向列相液晶头盔防护镜相比，增加了对物体的可视度，后者弛豫时间太长，以致在脉冲之间打不开防护镜的关阀。

类似这样，利用铁电液晶特有的电光特性的实际应用还很多，这里不一一列举。

9.3 香蕉形液晶

香蕉形液晶分子指具有弯曲刚硬核的棒状形分子。如图 9.14 所示弓形分子由非线性的中心结构、两边的刚性侧链和两个末端的取代基团构成，其形如香蕉，形成的液晶也称为香蕉形，或弓形液晶。对香蕉形液晶分子的研究可追溯到 1925 年[81,82]，但直到 1996 年[83]人们才发现这类分子的液晶相具有铁电性和反铁电性，并展开了对这类分子的研究。过去，认为只有手性的分子[84]才能呈现铁电性(FE)和反铁电性(AFE)；但是这个观点，1990 年 Tredgold 从理论上证明是错误的。液晶分子形成铁电相的根本原因是分子的排列，而不是分子的手性基因。[85~87]。手性棒状液晶和香蕉形分子能产生分子极性排列的原因在于液晶相的对称性受到破坏：手性棒状液晶的镜面对称性破坏是由于一个或多个手性中心的存在；而香蕉形分子对称性的自动破坏则是归因于该分子的形状，即弓形或香蕉形[88]。香蕉形分子本身没有手性但能形成具有极性的新液晶相，具有独特的光电性质，如铁电性、反铁电性及二阶非线性光学响应(SHG) 等，这种现象引起人们极大的兴趣[89,90]。

铁电性和反铁电性液晶的分子排列为层状，层内分子互相平行。分子的手性或香蕉形结构能产生自发极化强度，所不同的是在铁电液晶(FLC)分子中，相邻两层分子沿相同方位取向，且自发极化强度矢量方向相同；反铁电液晶(AFLC)相邻两层分子沿相反方位取向，相邻两层分子自发极化强度矢量方向相反，分子的宏观自发极化强度值等于零，使液晶具有反铁电性[91,92]，如图 9.15 所示。

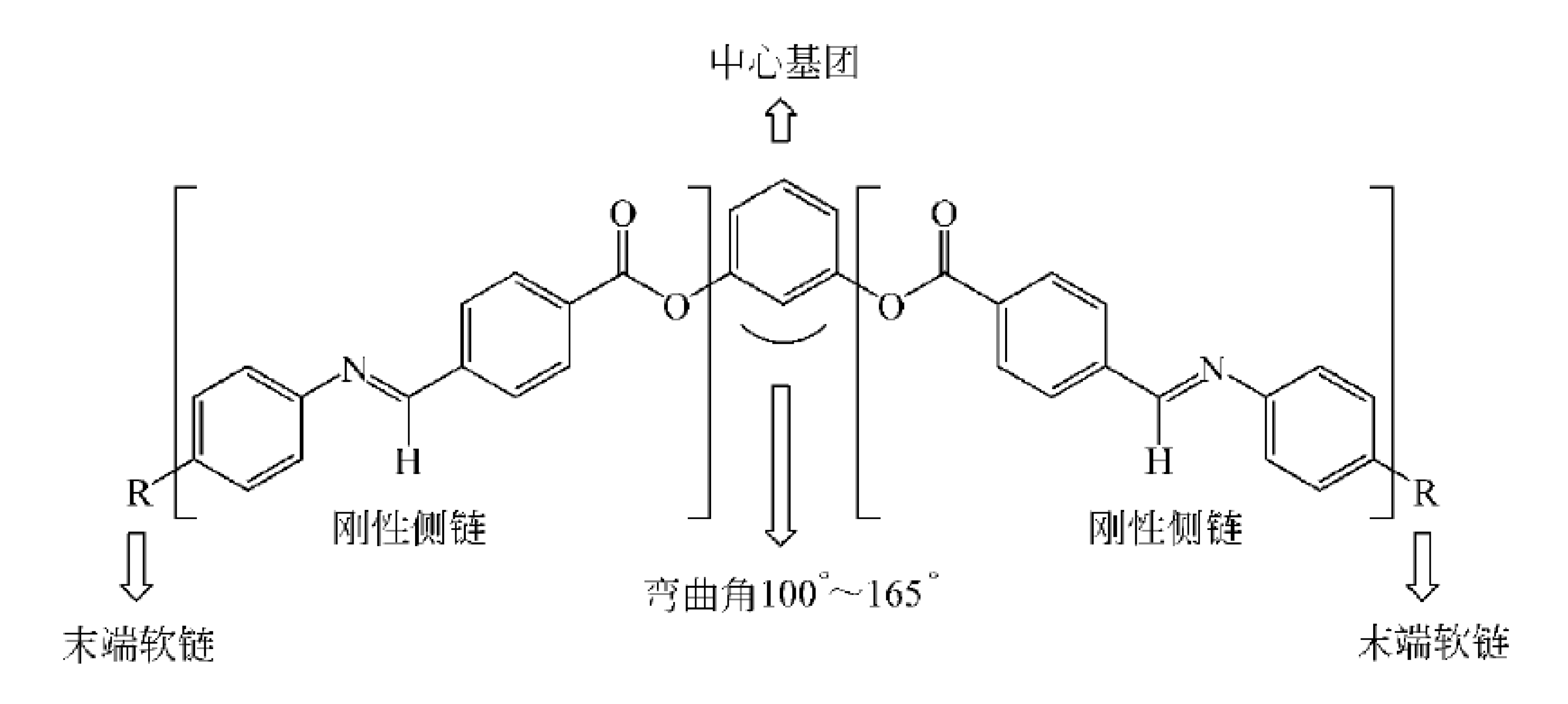


图 9.14 香蕉形分子的结构

(+)FLC AFLC (−)FLC

图 9.15 铁电性和反铁电性液晶相结构

9.3.1　香蕉形分子的结构特点及合成[93]

1996 年 Niori[94]首次报道了具有反铁电性的非手性香蕉形液晶分子，至今香蕉形化合物数目已成千上万。尽管各个化合物的精细结构不同，但它们都由弯曲刚硬的中心基团、两侧刚性的侧链及末端柔性基团三部分组成[95]（图 9.14）。表 9.10 列出了构成各部分的常见基团。合成这些化合物用到了 Pd(0)催化的偶合反应、酚羟基的苄氧基保护及去保护、酯化反应、醚化反应等。图 9.16 是香蕉形分子的合成实例[96]。

表 9.10　构成香蕉形分子的常见基团

组　　成	常 见 基 团
中心单元	O N
弯曲角度/(°)	100～165
刚性侧链	—CO—（C=O）、—CH—、═N—、—N═N—、—C≡C—等连接在芳烃环上
端基柔性链	烷烃链、含氟链、齐聚硅氧烷等

1. 2,5-二(4′-烷氧基苯基) 苯酚的合成[97]

整个合成分三步进行：

(1) 从 1,4-溴苯酚出发，在乙醇水溶液中与溴代烷反应，得到化合物 1。

(2) 在氩气保护下，在 *n*-BuLi 己烷溶液中，化合物 1 与 $B(OCH_3)_3$ 反应，得到化合物 2。经提纯、重结晶，得到白色固体。

(3) 在氩气保护下，化合物 2 与 2,5-二溴苯酚在催化剂 $Ph(PPh_3)_4$ 作用下，反应生成化合物 3。经萃取、硅胶柱分离，得到白色固体最终产品。

化合物 1、2、3 的合成路线如图 9.16 所示。

HO—Ph—Br →(RBr) RO—Ph—Br (1)　RO—Ph—Br →(n-BuLi) →($B(OCH_3)_3$) →(HCl) RO—Ph—$B(OH)_2$ (2)

RO—Ph—$B(OH)_2$ + 2,6-二溴苯酚（Br, OH, Br）→(Na_2CO_3,甲苯; $Ph(PPh)_4$,EtOH回流) RO—Ph—(OH)—Ph—OR

RO— = $C_{10}H_{21}O$—、$C_{14}H_{29}O$—

图 9.16　2,5-二(4′-烷氧基苯基) 苯酚的合成路线

2. 4-烷氧基苯甲酸酯端基的三芳基吡啶香蕉形衍生物的合成[98]

从吡喃鎓盐出发，整个反应仅三步：

(1) 在2,6-双(2-溴-4-甲氧苯基)-4-甲基苯基吡喃鎓四氟硼酸盐1与乙醇搅拌情况下，滴加氨水，反应后除去乙醇，提纯得到2,6-双(2-溴-4-甲氧苯基)-4-甲基苯基吡啶2。

(2) 化合物2溶于CH_2Cl_2并冷却，利用BBr_3在−20℃下进行去甲基化，得到2,6-双(2-溴-4-羟基苯)-4-甲苯基吡啶3。

(3) 在化合物3的CH_2Cl_2悬浮液中，添加过量的4-烷氧基苯甲酸4或4-(4-烷氧基苯甲酰氧基)苯甲酸6以及适量的DCC和DMAP。在充分搅拌下进行酰化反应，得到的产物，经洗涤、提纯，分别得到所要的2,6-双-[2-溴-4-(4-十八烷氧基苯)酰氧基]-4-甲苯基吡啶7和它的衍生物8。

至于化合物4和6，可由4-羟基苯甲酸甲酯出发，在溴代烷保护羟基的情况下，在碱性溶液中水解得到化合物4。在脱水剂DCC和酯化反应催化剂DMAP的作用下，化合物4可与4-羟基苯甲醛酯化得到化合物5，再氧化得到化合物6。

上述各化合物的合成路线，如图9.17所示。

9.3.2 香蕉形分子的液晶相[99]

香蕉形分子所呈现的液晶相命名至今并不统一，但通常采用1997年12月柏林会议推荐的方式，按照发现的时间顺序命名为B1～B7，其中B来源于英文香蕉形分子的第一个字母。这些相的结构和特征总结在表9.11中[100]，后来在B相下还发现了许多亚相，也就是说，这些B相实际是代表了一类相的家族。许多相的结构尚未确定。

图9.14系列中较短烷氧端基(戊氧基或己氧基)的香蕉形分子呈现B1相结构，进一步研究表明B1相是一种四方柱状相[101,102]。现已发现很多弓形分子呈现B2相[103]，B2相通常呈现带纹理的扇状织构[104,105]。B2相具有铁电性[106]和反铁电性[107,108]。B3相与B4相有时是从B2相冷却得到的，Sekine等[109]将其归为一种高度有序的近晶相，且具有铁电开关性质[110]。B4相的显著特征是呈现深蓝色，故被称为蓝色近晶相[109,111]，属于手性螺旋超结构[111]，分子具有自发的非中心对称有序性[112]。B5相也具有光电开关性质，图9.14中中心苯环2-位被甲基取代且端基分别为辛、壬、癸氧基的三个香蕉形分子呈现B5相。B5相有很高的粘度，由B2相降温而得[113]。B2相到B5相的转变，只有很小的焓变和微细的液晶织构变化，且香蕉形分子的弯曲和扭转角以及取向序参数均保持不变[103]。B6相呈现扇状织构，面内无序的倾斜近晶相呈错层交叉结构[103]。图9.14中心苯环2-位被硝基取代的同系物呈现B7相，在偏光显微镜下观察到单股或双股螺旋状、具有等间距条纹的圆盘状、髓鞘状等独特的织构[108,114]。

从超分子结构考虑，大部分香蕉形液晶均具有极化近晶相的层状结构。Gladis等[115]从理论上分析了这种具有偶极极化的弯曲分子呈空间层状排布的多种可能。图9.18为图9.14所示系列化合物可能形成的香蕉形液晶的聚集态结构命名，这里综合考虑了弯曲分子平面取向、偶极取向与层面法向的关系以及相邻层间分子的取向关系[101]。首先其本质特征为极化有序的近晶相(SmP，P表示极化序Polar order)，图9.18(a)表示分子主轴与层面正交的结构，P_F和P_A的下标分别表示铁电和反铁电排布；而SmC表示错层近晶相，

图 9.17　4-烷氧基苯甲酸酯端基的二芳基吡啶香蕉形衍生物的合成路线

Col_r 代表四方柱状相。图 9.18(b) 则是分子主轴相对层面倾斜的排布(SmCP,C 表示倾斜),C_S 和 C_A 的下标分别表示相邻分子层同向或反向倾斜。图 9.18(b)中两类具有层状交替手性的 SmC_SP_A 和 SmC_AP_F 实际上宏观为外消旋体,而另两类以对映体形式存在的 SmC_AP_A 和 SmC_SP_F 则具有宏观手性,在具体的液晶聚集态中表现为具有相反手性的大致相等数目的相畴[107,116]。

表 9.11　香蕉形分子相结构的主要特征

相名称	其他代号	类　　型	特　　征	开关行为
B1	Col_r	柱相(带状相) 可具有多种相结构	X 射线衍射:二维晶格结构,马赛克织构(球状织构)	无开关性
B2	$SmCP_AC_{B2}$	倾斜近晶相,单分子层结构,极性有序	X 射线衍射:层状反射,$L<d<L/2$③,大角度漫散射,条形织构,无定形的破损扇形织构	AF(反铁电性)
	$SmCP_A$/ $SmCP_F$	倾斜近晶相,单分子层结构,极性有序	X 射线衍射:层状反射,$L<d<L/2$,大角度漫散射,带有相反手性畴的暗色织钩,有时也呈浅蓝色,通常粘度较高	AF、FE(铁电性)
	$SmAP_A/C_{PA}$	正交近晶相,单分子层结构,极性有序,极性轴平行于层平面	X 射线衍射:层状反射,$L<d<L/2$,在球的中纬处有大角度漫散射,条形织构,扇形织构	AF
B3		晶体层状介晶相,倾斜	X 射线衍射:层状反射,在广角区域有多个明亮的反射点	无开关性
B4	SmBlue①	软晶体,无倾斜,可能为双层类 TGB② 结构	X 射线衍射:层状反射,在广角区域有多个明亮的反射点,但与 B3 相比,反射点较少明亮;蓝色透明,有反手性区域,在基态呈活性	无开关性
B5		倾斜近晶相,单分子层结构,在非相关层之间有短程二维晶格	X 射线衍射:层状反射,$L<d<L/2$,在大角度散射区有三个最大值,条形织构,无定形的破损扇形织构	AF、FE
B6	Sm_{int} Sm_C	层间交叠的近晶相	X 射线衍射:层状反射,$L<d<L/2$,大角度漫散射,条形织构及扇形织构	无开关性
B7		可调的层结构	典型的织构:螺旋生长,螺旋超结构,可抽成纤维;X 射线衍射:复杂的衍射图像(有时层状结构),大角度漫散射	无开关性 FE(AF)

① 这个代号没有被采用,因为它容易与线状手性分子形成的近晶蓝相混淆。它们两者性质与结构都相差很大。
② TGB 为扭曲介晶,近晶相的一种结构。
③ L 与 d 分别表示 X 射线波长和分子质点间的距离。

9.3.3　香蕉形液晶的分类[99]

香蕉形分子的性能与其分子结构有密切关系,尤其是当分子具有不对称的结构时,往往具有不同于对称结构化合物的特性。

1. 中心基团为间位取代苯环的弓形液晶

图 9.14 中所示含有五个苯环的弓形分子是迄今研究得比较深入的一类体系[103,108,109]。



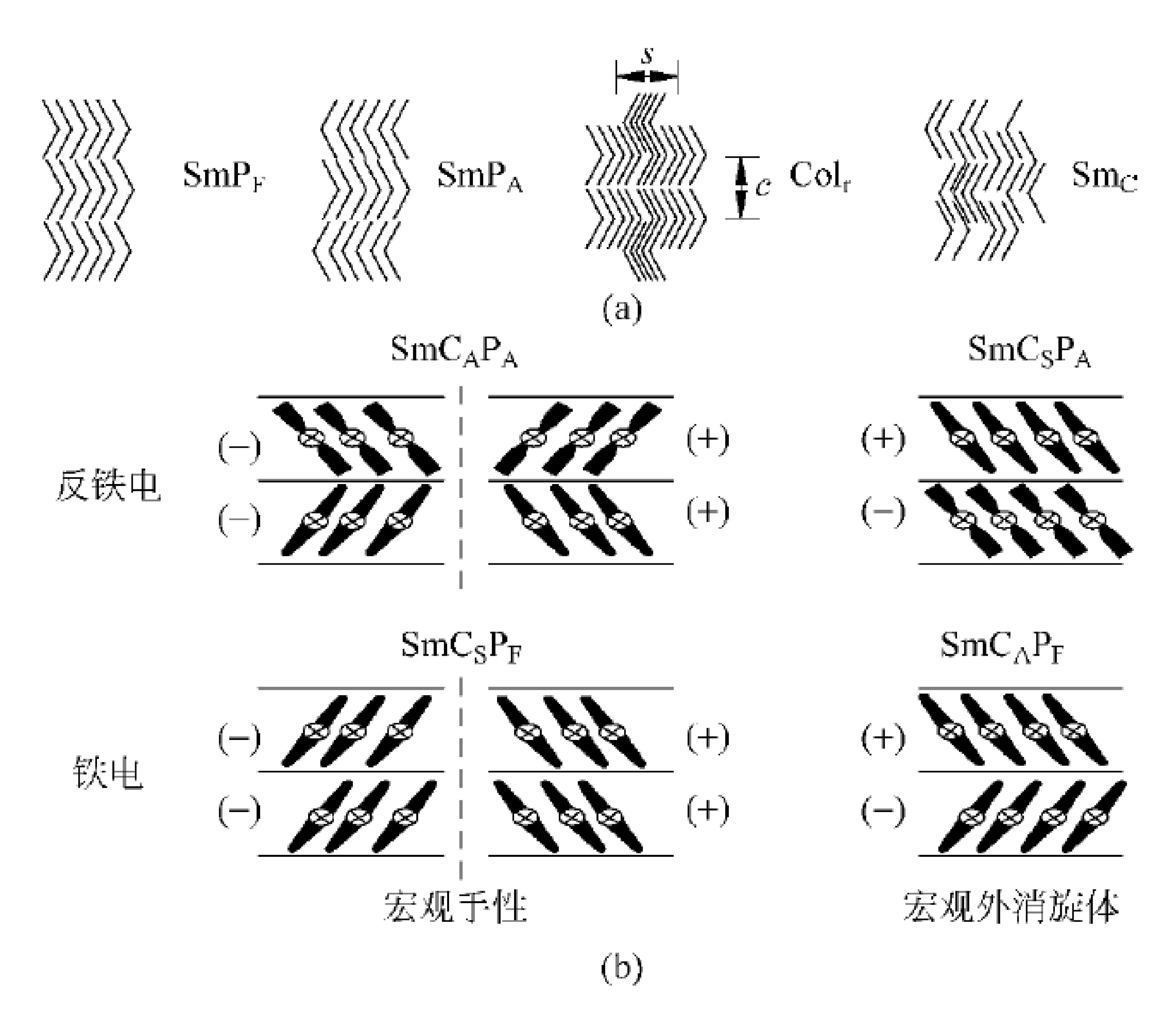


图 9.18　香蕉形液晶聚集态结构与相形态命名[101]

其分子结构特点是：采用 1,3-二取代苯作为中心基团，席夫碱基、酯基作为侧翼苯环的连接基团，末端基为直链烷氧基或烷基。这类化合物在含有短的端基烷基或烷氧基链时形成 B1 相。延长端基烷基链（C_nH_{2n+1}，$n>8$；OC_nH_{2n+1}，$n>10$）则引入一个新的近晶相，它具有反铁电性，并且有很高的自发极化强度值，有的化合物的自发极化强度 P_s 甚至高达 700nC/cm^2。在中心苯环的 2-或 4-、6-位引入甲基、氯原子或硝基等较小取代基团时，通常呈现一些不同于母体化合物的新香蕉形液晶相[104,113,114]；而引入乙基、乙酰基或己基等较大的取代基则不显示液晶相[108]；而在 5-位即使引入甲基或氰基等较小取代基也不呈现近晶相[108]。最近 Pelzl 等[117]报道了在 5-位引入只比氢稍大的氟原子取代基，同时在侧翼苯环对称地引入两个氯原子取代基，观察到特别的 B7 相和反铁电 $SmCP_A$ 相。连接基团对液晶相的形成有很大的影响，连接基团类型甚至键合的次序与连接方式等结构轻微的变化都会影响液晶相的稳定性甚至可能导致液晶相的消失[103,108]。此外，含七个苯环[118]或以 3,4′- 二羟基联苯为中心弯曲核的含六个苯环体系[119,120]形成香蕉形液晶也有报道，随着环数目的增加，相转变温度通常也增加[118]。迄今尚无发现四个以下芳香环体系形成香蕉形液晶的报道。

2. 中心基团为非苯环的香蕉形液晶

(1) 中心基团为萘环

图 9.14 中弓形分子的中心基团代之以 1,3-取代萘环时不能形成液晶相[103]，而若采用 2,7-取代的萘环，可观察到弓形液晶相的形成[102,121～123]。Thisayukta 等[121,122]报道以 2,7-取代萘环为中心基团、8～16 个碳的烷氧末端基的香蕉形分子呈现类似 SmA 或 SmC 的近晶层状结构，具有微弱的双折射信号和各向同性的精细结构是这类液晶相的特点。很强的圆二色性说明其具有螺旋状结构，而且生成左旋和右旋的几率是相同的，但当加入手性掺杂剂时则诱发选择性地生成左手螺旋结构[121,122]。当席夫碱连接基团也换成同方向的酯基时，侧翼苯环没有取代基[103]或有一个氟原子取代基的体系[123]均呈现特征香蕉形

液晶相。

(2) 中心基团为杂环

引入吡啶杂环作为中心核形成香蕉形液晶相曾有报道[118]。Samulski 等人在以噁二唑为中心基团的香蕉形分子液晶研究方面取得的令人振奋的突破性进展。Samulski 等合成了以噁二唑为中心基团、酯基为连接基团、直链烷基或烷氧基为末端基的香蕉形液晶分子，用偏光显微镜和核磁共振(NMR) 等方法明确地证明了其双轴向列相液晶的形成[124]。Kumar 等则提供了这种香蕉形分子形成双轴向列相的小角 X 射线衍射实验证据[125]。两篇论文同时发表在《物理评论快讯》(*Physical Review Letters*)上。Monroe 还以"液晶的新方向"为题，点评了这一突破性工作[126]。紧接着《美国化学与工程新闻杂志》也重点报道了这一研究突破[127]。传统的向列型液晶分子只具有单轴对称性，而这种新的香蕉形分子形成的向列相具有双轴对称性。自 1970 年 IBM 公司的 Freiser[128] 在理论上预测双轴向列相液晶的存在以来，30 多年来科学家们一直在寻找这种可能给液晶显示技术带来革命的液晶化合物。当外电场施加在液晶盒(像素单元) 上时，使这类双轴向列相沿辅轴转动将比使其沿主轴翻转(这种翻转正是传统型液晶显示的工作原理) 节能和快捷得多，若这类双轴向列相能实际用于液晶显示，将比传统的单轴液晶具有更快的响应速度并能显著降低能耗[127]。从分子结构上分析，噁二唑杂环中心基团的引入使这类分子比一般香蕉形分子具有较为伸展的构象，同时也在垂直于主轴方向引入了相当大的偶极距[124]，为双轴向列相超分子结构的形成创造了条件。不过这些分子呈现双轴向列相的温度区间均在 200 ℃左右(见图 9.19)[124,125]，若能通过分子设计将其温度范围降到可实际应用的温度区间(如室温)附近，则将给液晶显示技术带来巨大变化。

N—N, O, O, O, O, O, R, R

R—= C_7H_{15}— K $\xrightarrow{148℃}$ SmY $\xrightarrow{166℃}$ SmX $\xrightarrow{173℃}$ N $\xrightarrow{222℃}$ I

R—= $C_{12}H_{25}O$— K $\xrightarrow{148℃}$ SmX $\xrightarrow{184℃}$ SmC $\xrightarrow{193℃}$ N $\xrightarrow{204℃}$ I

图 9.19 香蕉形双轴向列相液晶分子结构与相转变

3. 其他类型的香蕉形液晶

近来有人将不相容的纳米结构单元(如全氟链、寡聚硅烷氧链[129]、树枝状的核[130]等)与弯曲核分子结构结合在一起设计了新型的弓形(香蕉)化合物，通过对这些化合物的研究说明，通过引入不相容的部分，进一步降低了分子的对称性，产生复杂的自组装形式，可提高相应的铁电性和反铁电性液晶相的稳定性。

M. Lehmann 等[131]用稠环芳香烃作为香蕉形分子的中心核部分，同样得到了多种新型香蕉形液晶分子。

9.3.4　前景展望

分子结构的微小变化可以导致液晶行为的巨大改变。尽管单个的香蕉形分子没有手性，但它们的 B2、B5 甚至 B4 及 B7 相呈极性的手性行为，这是液晶领域用非手性分子构筑手性结构的唯一例证。B2、B5 相的手性是化合物内极性次序随着分子倾斜而产生的结果；对于 B4 相和 B7 相来说，手性很明显是螺旋超分子结构产生的。弓形分子的这种极性排布可以引起铁电或反铁电性。对 B2 和 B5 相来说，其平衡结构呈反铁电性，可通过施加电压来使 AF 转变成 FE，其开关时间明显比向列相所显示的要短，故这些相将在电光显示的实际应用中大展身手。

香蕉形化合物自 1996 年首次发现具有特殊的液晶及电光性能以来不过 10 多年，其研究成果是可喜的，为液晶研究领域开拓了一个新方向。许多弓形化合物形成的开关相有很高的自发极化强度值，而且分子中不含手性基团，合成方便，价格低，有很大的应用潜力。但迄今为止，仍有许多相的结构未得到详细的解析，化合物与性质之间的普遍规律仍未完全弄清楚。此外，目前报道的化合物的开关相的温度均太高，不能应用于实际。因此，无论是理论研究还是实用化都有大量工作要做。

参 考 文 献

[1] 谢毓章. 液晶物理学. 北京：科学出版社，1998. 580～585

[2] Gray G W. J Chem Soc，1956，3733

[3] Lavrentovich O D，Kleman M. Defects and Topology of Cholesteric Liquid Crystals. In：Chirality in Liquid Crystals，5. New York：Springer Verlag，2001

[4] Peter J. Collings，Liquid Crystals—Natures Delicate Phase of Matter. Bristol：Adam Hilger，1990

[5] Langevin P，Hebd C R. Seances Acad Sci，1910，151：475

[6] Born M. Ann Phys，1918，55：177

[7] Jungnickel B J，Wendorff J H. Chem Phys Macromal，1991，349

[8] Kerr J. Philos Mag，1875，50：337

[9] Gennes P G de Prost J. The Phyics of Liquid Crystals. 2nd ed. Oxford University Press，1993

[10] Suk-Won Choi，et al. Optically isotropic-nanostructured liquid crystal composite with high Kerr constant. Applied Physcs Letters，2008，92：043119

[11] 梁晓. 蓝相液晶材料讲稿(PPT). 昆山龙腾蓝相液晶座谈会，2009

[12] Heppke，et al. Blue Phase Liquid Crystal System，Method of Operation and Its Use. US Patent 4767194

[13] Harry J Coles，et al. Liquid crystal ‘blue phases’ with a wide temperature range. Nature，2005，438：997～1000

[14] Jun Yamamoto，Isa Nishiyama，Miyoshi Inoue，Hiroshi Yokoyama. Optical isotropy and iridescence in a smectic blue phase. Nature，2005，437：525

[15] a. Kikuchi H，Yokota M，Hisakado Y，Yang H，Kajiyama T. Polymer-stabilized liquid crystal blue phases. Nature Materials，2002，1：64

b. Kikuchi H，et al. Liquid Crystal Display Device. US Patent 20080259254

[16] Sato M，et al. Electro-Optical Switching in a Blue Phase Ⅲ Exhibited by a Chiral Liquid Crystal

Oligomer. Advanced Materials,2007,19：4145～4148

[17] He Wanli,Pan Guohui,Yang Huai. Wide Blue Phase Range in a Hydrogen-Bonded Self-Assembled Complex of Chiral Fluoro-Substituted Benzoic Acid and Pyridine Derivative. Adv Mater,2009,21：2050～2053

[18] Kikuchi H,et al. Fast Electro-Optical Switching in Polymer-Stabilized Liquid Crystalline Blue Phases for Display Application. '07SID Digest,1737～1740

[19] Haseba Y, Kikuchi H. Electro-optic effects of the optically isotropic state induced by the incorporative effects of a polymer network and the chirality of liquid crystal. Journal of the SID, 2006,6：551～556

[20] a. Ge Z,Gauza S,Jiao M,Xianyu H,Wu S T. Electro-optics of polymer-stabilized blue phase liquid crystal displays. Appl Phys Lett,2009,94：101～104

b. Ge Z, Rao L, Gauza S, Wu S T. Modeling of blue phase liquid crystal displays. J Display Technology,2009,5：250

[21] a. Rao Linghui, Ge Zhibing, Wu Shin-Tson. Low Voltage Blue-Phase LCDs with Patterned Electrodes. '10SID Digest,77

b. Jiao Meizi,Li Yan,Wu Shin-Tson. Low Voltage and High Transmittance Polymer-Stabilized Blue-Phase Liquid Crystal Displays,'10SID Digest,167

[22] Hsiue G H,Chen J H. Synthesis and Thermal Properties of Ferroeleet Ric Side Chain Liquid Crystalline Polysiloxanes Based on the Phenyl Ester Mesogen and Oligo(Oxyet Hylene)Spacers：1. Phenyl Benzoate and Biphenyl Benzoate Mesogenie Groups. Macromolecule,1995,28：4366～4376

[23] Sinsa U, Hunte C, Gleeson H. Optical Activity of a Side Group Cholesterie Liquid Crystalline Silicone. Liquid Crystal,2001,28(5)：697～701

[24] Gilli J M. Phases Bleues"Figees"Dans un Polysiloxane Mesomorph. Journal de Physique, 1989, 50：2911

[25] Zhang Baoyan,Meng Fanban,Cong Yuehua. Optical Characterization of Polymer Liquid Crystal Cell Exhibiting Polymer Blue Phases. Optics Express,2007,15：10175～10181

[26] 张宝砚. 中国材料进展,2009,28 (6)：45～50

[27] Meyer R B, Liebert L, Strzelecki L, et al. Ferroelectric liquid crystals. J Phys Lett, 1975, 36：L69～L71

[28] Clark N A,Lagerwail S T. Appl Phys Lett,1980,88：899

[29] Meyer R B. Proc Int Liq Cryst Conf Stockholm,1974

[30] Dijon J. Liquid Crystal Applications and Uaea,Vol. 1. Word Scientific,1990. 305

[31] Sierra T,Melendez E,Serrano J L,et al. Chem Mater,1991,3：157

[32] 徐寿颐. 铁电液晶——一种新型的显示与非线性光学材料. 物理,1992,21(10)：577～582

[33] 小林骏介. 下一代液晶显示器. 北京：科学出版社,2003

[34] 陈其超,李国镇. 铁电液晶的分子结构和性能. 化学世界,1994,3：115～122

[35] Kelley S M,Buckecher R. Liq Cryst,1988,3(8)：1115

[36] 袁胜华,李国镇. 华东化工学院学报,1985,11(3)：359

[37] 姜鲁勇,董除川,李国镇. 华东化工学院学报,1991,17 (6)：649～656

[38] Cernovska K,et al. Novel ferroelectric liquid crystals based on fused thieno[3,2-b]furan and thieno[3,2-b]thiophene cores. Liquid Crystals,2006,33(9)：987～996

[39] Kosata B,Kozmik V,Svoboda J,Novotna V,Vane P,Glogarova K M. Liq Cryst,2003,30：603

[40] Kosata B,Svoboda J,Novotna V,Glogarova M . Liq Cryst,2004,31：1367～1380

[41] 郑远洋,等. 铁电液晶的分子结构与性能评述(Ⅰ)：分子核对铁电液晶性能的影响. 液晶与显示,2005,20(6)：516～525

[42] Shiratori N, Yoshizawa A, Nishiyama I, et al. New ferroelectric liquid crystals having 2-fluoro-2-methyl alkoxy group. Mol Cryst Liq Cryst, 1991, 199: 129～140
[43] Sugita S, Toda S, Yamashita T, et al. Ferroelectric liquid crystals having various cores: effect of core structure on physical properties. Bull Chem Soc Jpn, 1993, 66 (2): 568～572
[44] Iglesias R, Serrano J L, Sierra T. FLCs with a five-membered ring in the mesogenic core. Liq Crys, 1997, 22 (1): 37～46
[45] Shiratori N, Yoshizawa A, Nishiyama I, et al. New ferroelectric liquid crystals having 2-fluoro-2-methyl alkanoyloxy group. Mol Cryst Liq Cryst, 1991, 199: 129～140
[46] Dzik E, Mieczkowski J, Gorecka E, Pociecha D J. Mater Chem, 2005, 15: 1255～1262
[47] Bubnov A, et al. Effect of lateral methoxy substitution on mesomorphic and structural properties of ferroelectric liquid crystals. Liquid Crystals, 2008, 35(11): 1329～1337
[48] Jianxue W, et al. Liquid Crystals, 1994, 16(3): 445～451
[49] Demus D. Z Chem, 1975, 15: 1
[50] Gray G W. Mol Cryst Liq Cryst, 1976, 37: 189
[51] Wen Jianxue, et al. Liquid Crystals, 1996, 21(1): 65～71
[52] Roberta Cassano, et al. New ferroelectric liquid crystals for high-performance optical devices. Liquid Crystals, 2008, 35(5): 625～632
[53] Shibaev V P, Kozlovsky M V, Beresnev L A, et al . Polymer Bulletin, 1984, 12: 299～301
[54] Decobert G, Soyer F, Dubois J C. Polymer Bulletin, 1985, 14: 179～186
[55] Dubois J C, Decobert G, Barny P L, et al. Mol Cryst Liq Cryst, 1986, 137: 349～363
[56] Dumon M, Nguyen H T, Mauzac M, et al. Macromolecules, 1990, 23: 357～359
[57] Ujiie S, Iimura K. Chemistry Letters, 1990, 19(6): 1031～1034
[58] 张其震，孙继润，王大庆，等. 高等学校化学学报，1998，19(7): 1175～11771
[59] 江雪平，金顺子，漆宗能，等. 高分子学报，1997，4(2): 249～2521
[60] 郑志，杭德余，章于川，阮德礼. 高分子通讯，2003，1: 1～7
[61] Ujiie S, Iimura K. Chemistry Letters, 1989, 216 (12): 2217～2218
[62] Keller P. Macromolecules, 1984, 17: 2937～2939
[63] Keller P. Macromolecules, 1985, 18: 2337～2339
[64] Tashiro K, Hou J, Kobayashi M. Macromolecules, 1994, 27: 3912～3918
[65] Uchida S, Morita K, Miyoshi K, et al. Mol Cryst Liq Cryst, 1988, 155: 93～102
[66] ShenoudaI G, Chien L C. Macromolecules, 1993, 26: 5020～5023
[67] 马建标，李晨曦. 功能高分子材料. 北京：化学工业出版社，2000. 272～274
[68] Clark N A, Lagerwll S T. Jpn J Appl Phys, 1988, 27: L276
[69] Yamawaki M, Yamada Y. Proc Japan Display '89, Kyoto, 1989
[70] Toru F, et al. Field Sequential Full Color LCDs Using Polymer-stabilized V-shaped Ferroelectric Liquid Crystals. Ferroelectrics, 2008, 364: 78～85
[71] 王坚，梁兆熙. 功能高分子学报，1999，4: 479～485
[72] 杜仕国. 高分子材料科学与工程，1998，4: 131～134
[73] Gleeson H F. Ferroelectrics, 1992, 133: 15～20
[74] Niciri, Jawad, Schnur, et al. US Patent 5252695. 1993-10-12
[75] Haase W, et al. Light Polarization Modulation with Ferroelectric Liquid Crystals. Integrated Ferroelectrics, 2007, 87: 3～12
[76] Born M, Wolf E. Principles of Optics. 7th Edition. Cambridge University Press, 1999
[77] Blinov L M, Chigrinov V G. Electro-optic effects in liquid crystal materials. Springer Verlag, 1995
[78] Clark N A, Lagerwall S T. Appl Phys Lett, 1980, 36: 899～901

[79] Beresnev L A,Chigrinov V G,Dergachev D I,Pozhidaev E P,unfschilling J F,Schadt M. Liq Crys,1989,5：1171～1177

[80] Caillaud B,Dupont L,Gautier P. A New Application of Ferroelectric Liquid Crystals：Fast Electrooptic Helmet Visors for Pulsed Welding Applications. Ferroelectrics,2008,364：66～71

[81] Vill V. Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology. Vo. 17a-f. Springer 1992—1998.

[82] Akutagawa T,Matsunaga Y,Yasuhara K. Mesomorphic behaviorof1,3-phenylene bis[4-(4-alkoxyphenyliminomethyl)benzoates]and related-compounds. Liq Cryst,1994,17：659～665

[83] Niori T,Sekine F,Watanabe J,et al. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiralmolecules. Mater Chem,1996,6：1231～1233

[84] Patel J S,Goodby J W. Properties and applications of ferroelectric liquid-crystals. Optical Engineering,1987,26(5)：373～384

[85] Tredgold R H. Ferroelectric liquid crystals do not have to bechiral. J Phys D：Appl Phys,1990,23(1)：119～120

[86] Brand H R,Cladis P E,Pleiner H. Symmetry and defects in the CM phase of polymeric liquid crystals. Macromol,1992,25：7223～7226

[87] Vanakaras A G,Photinos D J. Tilt,polarity,and spontaneous symmetry breaking in liquid crystals. Phys Rev E,1998,57 (52A)：4875～4878

[88] Ronald Y D,Fodor-Csorba K,Xu J,et al. Deuterium and carbon-13 NMR study of a bananamesogen：molecular structure and order. J Phys Chem B,2004,108：7694～7701

[89] Bustamante E A S,Yablonskii S V,Ostrovskii B I,et al. Antiferroelectric behaviour of achiralmesogenic polymermixtures. Liq Cryst,1996,21：829～839

[90] Semmler K J K,Dingemans T J,Samulski E T. Biaxialsmectic phases in non-linearmesogens：optical properties and phase behaviour of an oxadiazole liquid crystal. Liq Cryst,1998,24(6)：799～803

[91] Heppke G,Moro D. Chiral order from achiral molecules. Science,1998,279：1872～1873

[92] Link D R,Natale G,Shao R,et al. Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiralmolecules. Science,1997,278：1924～1927

[93] 程晓红,叶辉,郑韬. 弓形液晶分子研究进展. 云南化工,2006,33(6)：1～7

[94] Niori T,Sekine T,Watanabe J,et al. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules. J Mater Chem,1996,6(7)：1231～1233

[95] Amaranatha R R,Sadashiva B K,Raghunathan V A. Banana-shaped mesogens derived from 2,7-dihydroxynaphthalene and 1,3-dihydroxybenzene：novel co-Lumnarmesophases. Chem Mater,2004,16：4050～4062

[96] Dantlgraber G,Tschierske C. The first liquid crystalline dimers consisting of two banana-shaped mesogenic units：a new way for switching between ferroelectricity and antiferroelectricity with bent-core molecules. Angew Chem,2002,114：2768～2769

[97] 魏爱卿,郑世军. 香蕉形共轭液晶小分子的合成.郑州大学学报(理学版),2005,37(3)：83～85

[98] Cheng X H. Synthesis and Characterization of Banana-shaped Triarylpyridine Derivatives with Terminal 4-Alkoxybenzoic Ester Chains. 液晶与显示(英文版),2007,22(6)：645～650

[99] 孟庆伟,谌东中.非传统型液晶分子设计与工程研究进展.化学通报,2005,9：667

[100] Tschierske C,DantlgraberG. Form antiferroelectricity to ferroelectricity in smectic mesophases formed by bent- core molecules. J Phys,2003,61(2)：455～481

[101] Tschierske C. Curr Opin Colloid Interface Sci,2002,7：69～80

[102] Sadashiva B K,Raghunathan V A,Pratibha R. Ferroelectrics,2000,243：249～260

[103] Pelzl G,Diele S,Weissflog W. Adv Mater,1999,11：707～724



[104] Pelzl G, Diele S, Grande S, et al. Liq Cryst, 1999, 26: 401～413
[105] Jakli A, Rauch S, Lotzsch D, et al. Phys Rev E, 1998, 57: 6737～6740
[106] Niori T, Sekine F, Watanabe J, et al. J Mater Chem, 1996, 6: 1231～1233
[107] LinkD R, Natale G, Shao R, et al. Science, 1997, 278: 1924～1927
[108] Weissflog W, Lischka C, Benne L, et al. Proc SPIE: Int Soc Opt Eng, 1998, 3319: 14～19
[109] Sekine T, Niori T, Sone M, et al. Jpn J Appl Phys, 1997, 36: 6455～6463
[110] Sekine T, Takanishi Y, Niori T, et al. Jpn J Appl Phys, 1997, 36: L1201～L1203
[111] Heppke G, Moro D. Science, 1998, 279: 1872～1873
[112] Kentischer F, Macdonald R, Warnick P, et al . Liq Cryst, 1998, 25: 341～347
[113] Diele S, Grande S, Kruth H, et al. Ferroelectrics, 1998, 212: 169～177
[114] Pelzl G, Diele S, Jakli A, et al. Liq Cryst, 1999, 26: 135～139
[115] Gladis P E, Brand H R, Pleiner H. Ferroelectrics, 2000, 243: 221～230
[116] Walba D M, Korblova E, Shao R, et al. J Phys Org Chem, 2000, 13: 830～836
[117] Pelzl G, Schroder M W, Dunemann U, et al. J Mater Chem, 2004, 14: 2492～2498
[118] Shen D, Diele S, Pelzl G, et al. J Mater Chem, 1999, 9: 661～672
[119] Shen D, Diele S, Wirth I, et al. Chem Commun, 1998, 23: 2573～2574
[120] Keith C, Reddy R A, Baumeister U, et al. J Am Chem Soc, 2004, 126: 14312～14313
[121] Thisayukta J, Nakayama Y, Kawauchi S, et al. J Am Chem Soc, 2000, 122: 7441～7448
[122] Thisayukta J, Niwano H, Takezoe H, et al. J Mater Chem, 2001, 11: 2717～2721
[123] Reddy R A, Sadashiva B K. J Mater Chem, 2004, 14: 1936～1947
[124] Madsen L A, Dingemans T J, Samulski E T, et al. Phys Rev Lett, 2004, 92 (14): 145505
[125] Acharya B R, Primak A, Kumar S. Phys Rev Lett, 2004, 92(14): 145506
[126] Monroe D. Phys Rev Focus, 2004, (13): story 16
[127] Freemantle M. Chem and Eng News, 2004, 82(16): 6
[128] Freiser M J. Phys Rev Lett, 1970, 24: 1041～1043
[129] Dantlgraber G, Eremin A, Diele S, et al. Chirality and macroscopic polar order in a ferroelectric smectic liquid crystals. Angew Chem Int Ed, 2002, 41 (13): 2514～2518
[130] Dantlgraber G, Baumeister U, Diele S, et al. Evidence for a new ferroelectric switching liquid crystalline phase formed by a carbosilane based dendrimer with banana-shaped mesogequid crystal line phase formed by achiral polyphilic bent-coremoleculesnic units. J Am Chem Soc, 2002, 124(50): 14852～14853
[131] Lehmann M, Levin J. Rigid phenylene ethynylene units linked by a V-shaped centre: an approach to biaxial nematogens. Molecular Crystals & Liquid Crystals, 2004, 411(1): 273～281

第10章 液晶与光致发光、电致发光

10.1 光致发光液晶显示

长期困扰液晶显示发展的主要有两个问题：一是视角低，二是光透过率低。为此，人们做了大量工作，尽管现在液晶显示器性能大为改善，但是仍有改进余地。

1997年，W. A. Crossland等[1]提出了光致发光液晶显示(photoluminescent liquid crystal disply，PL-LCD)的概念，把光致发光荧光粉与液晶结合起来，形成一种新的液晶显示模式，为彻底解决上述问题提出了新的途径。光致发光液晶显示有时也称为液晶调制的光致发光显示(LC modulated photoluminescent display)。它由长波紫外线(UVA)背光源、LCD调制器和RGB三基色荧光屏组成，如图10.1所示。光在受到LCD调制后照射到荧光屏上，经由光致发光过程即可激发出可见光。由于荧光粉是极好的朗伯发射体，因而PL-LCD彻底解决了视角小的问题；又由于许多好的荧光粉的量子效率可以接近1，还为提高效率、亮度、对比度和彩色重现能力提供了极好的机会[2]。这样既克服了液晶显示器的上述缺点，也有望提高器件的显示质量。

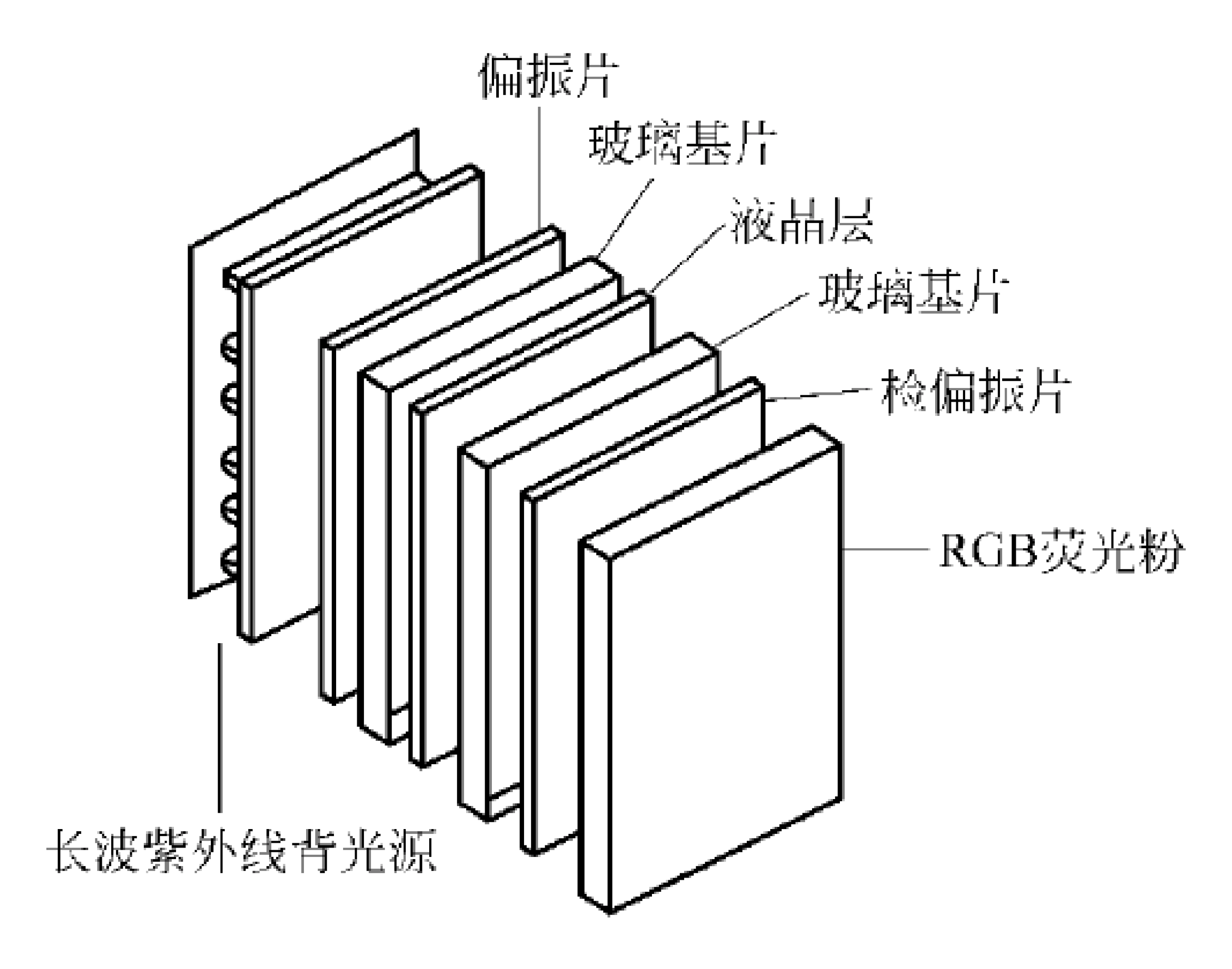


图10.1　PL-LCD结构示意图

这种利用从背面照射荧光屏的方法，可以消除经过调制的内部光线与观看者看见的光致发光光线间的相互影响，因而就可以将被动发光型LCD当作主动发光型LCD，这是因为观看者最终看见的是荧光屏发出光致激发光。

当然，在现有LCD技术高度成熟的今天，是否还有PL-LCD存在的空间，还不得而知。不过要解决PL-LCD的产业化问题，从材料上看，至少要开发高效的光致发光RGB荧光粉，寻求对紫外光高度稳定的液晶材料，解决胆甾相液晶(Ch-LC)圆偏振器在PL-LCD中的应用问题等[3]。这里仅就抗紫外线的液晶提供某些线索。

非极性向列相液晶，具有非常低的光学各向异性(Δn)和低的粘度，是光致发光LCD所要求的液晶混合物的重要组分[4]，因为PL-LCD要求的混合液晶在365nm和390nm的紫外光的照射下是光化学稳定的。

表10.1所示的液晶，其分子核心是两个1,4-取代的反式环己烷环，在分子核心的4,4′

位置上有烷基链，通常具有低的粘度和 Δn。不幸的是，这些烷基化合物多呈现近晶相和高度有序的近晶 B(S_B)相。然而，在化合物 12、13 中，形成酮基时氧原子的存在导致向列相的生成(见表 10.1)。

表 10.1　双环己烷取代基化合物的相转变温度

化合物	R	C		S_B		N		I	参考文献
1		•	23	•	96			•	5
2		•	32	•	74			•	6
3		•	15	•	42			•	5
4		•	25	•	85			•	7
5		•	−16	•	89			•	8
6		•	44	•	75	•	96	•	5
7		•	60			(•	47	•)	5、7
8		•	30	•	70	•	73	•	5
9		•	55	•	96			•	9
10		•	56	•	92			•	5
11		•	65	•	84			•	5
12		•	41	•	69		73	•	5
13		•	77				172	•	10

有许多向列相液晶，在端基链和烷基环之间或在链本身存在一个非共轭的氧(见表 10.1)。在链中存在第二个氧通常造成低的向列相清亮点。然而，在分子核心有两个 1,4-取代的反式环己烷环的液晶则要显示高的清亮点。所以，这样的液晶与烷氧基链相连有希望产生一种向列相，它具有比较高的清亮点和低的粘度，比较好的弹性常数、介电常数。在分子核中有两个 1,4-取代的反式环己烷环，和 4,4′位置上各有一个烷基链的液晶在 365nm 和 390nm 不吸收紫外线。含有一个 1,4-取代的反式环己烷环和一个 1,4-取代芳环的液晶对紫外线也很少吸收，也应当适合于 PL-LCD。

当然，能作为 PL-LCD 的液晶材料绝不止这么一个系列。前些年，James Chapman 等人[11]还设计了另外一些能够对近紫外透明，并保持光化学稳定的系列化合物。H. Xu 等

人[12]专门为 PL-LCD 的 STN-LCD 光调制器应用，设计了对紫外线稳定的 STN 混合液晶，主要采用的是 Merck 公司正性液晶 MLC-9000-000 和两个手性添加剂。

10.2　有机电致发光领域的液晶材料

有机电致发光现象早在 1963 年就被人发现，但一直未受到重视。1987 年 Tang 等[13]首次用 8-羟基喹啉铝（Alq_3）的无定型薄膜成功地研制出了高亮度、高效率、低驱动电压的有机电致发光器件（OLED）。1990 年 Friend 等[14]首次用聚对苯乙烯（PPV）作发光层制成了聚合物电致发光器件（PLED）。实验证明，有机电致发光器件可以作为一种性能优越、可产业化的平板显示器件。此后，有机电致发光的研究在世界范围内迅速成为平板显示技术研究的热点[15,16]。经过二十多年的努力，有机电致发光材料与器件已经开始走出实验室并进入市场。近年来，研究人员逐渐将一些具有特殊功能的基团引入到有机电致发光材料中，从而优化有机电致发光器件的性能，并给它带来某些崭新的特性。液晶材料因同时具有液体的流动性和晶体的有序性而赢得越来越多有机电致发光研究人员的青睐。一方面，将液晶基元引入到载流子传输材料中，会使材料的载流子迁移率提高几个数量级[17]；另一方面，将液晶性能同发光特性相结合制作的器件能够直接发出偏振光[18]。

10.2.1　液晶载流子传输材料

高电子迁移率传输材料的研制是进一步提高器件性能的关键技术之一，因为同快速发展的空穴传输材料相比，电子传输材料的研制相对滞后[19,20]。

近年来，液晶材料在载流子传输方面的应用得到广泛的重视[21]。存在于液晶相中的有序性提供了在单晶上实现高迁移率的可能性，不过要求在晶粒边界不存在陷阱和缺陷。这种液晶材料高迁移率的均匀薄膜可以在显示器中（甚至于平版印刷型的）得到应用。向列相液晶中离子的性质和传输已经得到广泛研究，为的是了解它们对 LCD 光电响应的贡献。20 世纪 80 年代，Okamoto 等对向列相液晶在载流子传输方面的光电流行为进行了研究。最近，Naito 等人进一步深化了这方面的研究，他们认为根据 Walden 规则，离子传导在液晶载流子传输中起主导作用，并认为影响载流子迁移率的主要因素是离子掺杂和光生离子。载流子迁移率 μ 可以很高（$10^{-1}cm^2 \cdot V^{-1}s^{-1} > \mu > 10^{-3}cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$），对于有序液晶相的某些化合物几乎与通过单晶的载流子迁移率相当。因此，它们很适合于作为有效的有机传输层，在多层 OLED 中，可以肯定对于空穴，它们是很适合于作为有效的有机传输层的，也许对于电子也一样。

盘状液晶比棒状液晶排列有序，因此最初的研究主要集中在盘状液晶。Boden 等[22,23]用电导法对纯的和掺杂了 1% 路易斯酸 $AlCl_3$ 的盘状液晶 HAT6（图 10.2）分别进行了研究，结果表明纯的 HAT6 是绝缘的，当掺杂了 1% 路易斯酸 $AlCl_3$ 后，液晶由绝缘体转变为 P 型半导体，液晶电子迁移率提高了 4～5 个数量级。1994 年，Adam 等[24,25]报道了一种盘状分子的六方柱状液晶相（图 10.3），通过飞行时间法

图 10.2　2,3,6,7,10,11-六烷氧基苯并菲（HAT6）



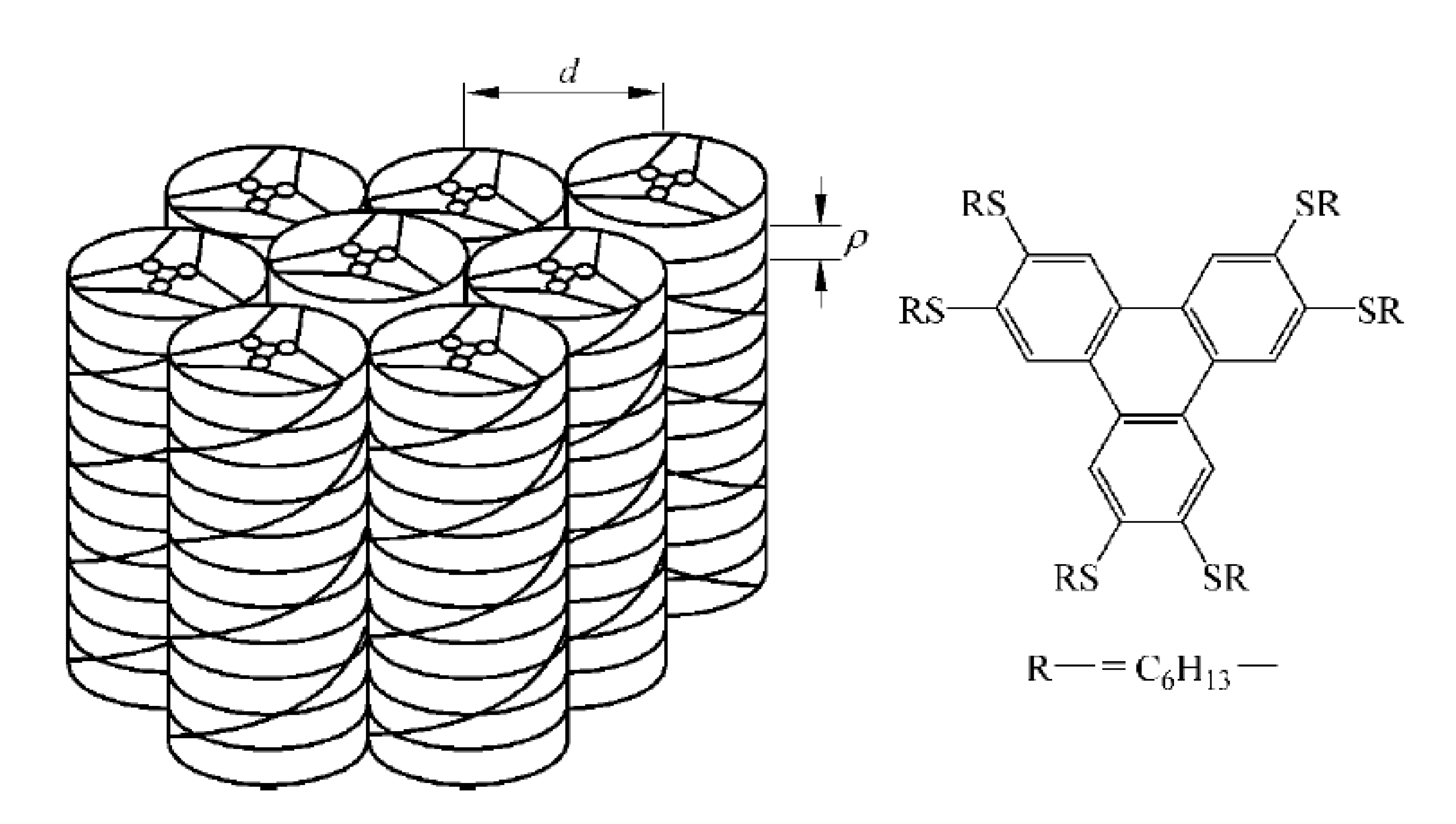


图 10.3　六己硫基苯并菲的六方柱状液晶相结构图
ρ 为柱内间距；d 为柱间间距

(TOF)测定它在向列相的载流子迁移率达到 $10^{-3}cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$，在更加有序的螺旋柱相(H)迁移率高达 $10^{-1}cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$。这是目前报道的具有最高载流子迁移率的液晶材料。这个工作极大地促进了液晶性载流子传输材料的研究。

10.2.2　作为空穴传输层的柱状液晶

在 OLED 的阳极和空穴传输层之间经常使用铜酞菁染料的薄层，以减少空穴壁垒注入有机层。最近发现，苯并菲[26~31]和酞菁染料(化合物 1)[32~34]在盘状液晶相中可以展现大的电荷迁移率，见表 10.2 和图 10.4。在六烷氧基苯并菲(化合物 2)的有序六方柱相和六烷硫基苯并菲(化合物 3)[29]的螺旋柱相中，电荷载流子的迁移率的观测值($10^{-1}cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1} > \mu > 10^{-3}cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)是在有机单晶、无机半导体的观测值($\mu \approx 1cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)和无定形偶合高聚物(例如聚乙烯咔唑)的观测值($10^{-3}cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1} > \mu > 10^{-6}cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)之间。由于这些盘状液晶的富电子芳核具有非常有限的电子亲和力和很低的离子化倾向，所以空穴代表大多数的电荷载流子而不是电子。电荷传输是非发散的，而且平行于指向矢，即平行于自组装盘状核心的电荷载流子迁移率要比正交于指向矢(即柱到柱)的大几个数量级。这有部分原因要归咎于围绕芳核的脂肪侧链的绝缘性质。

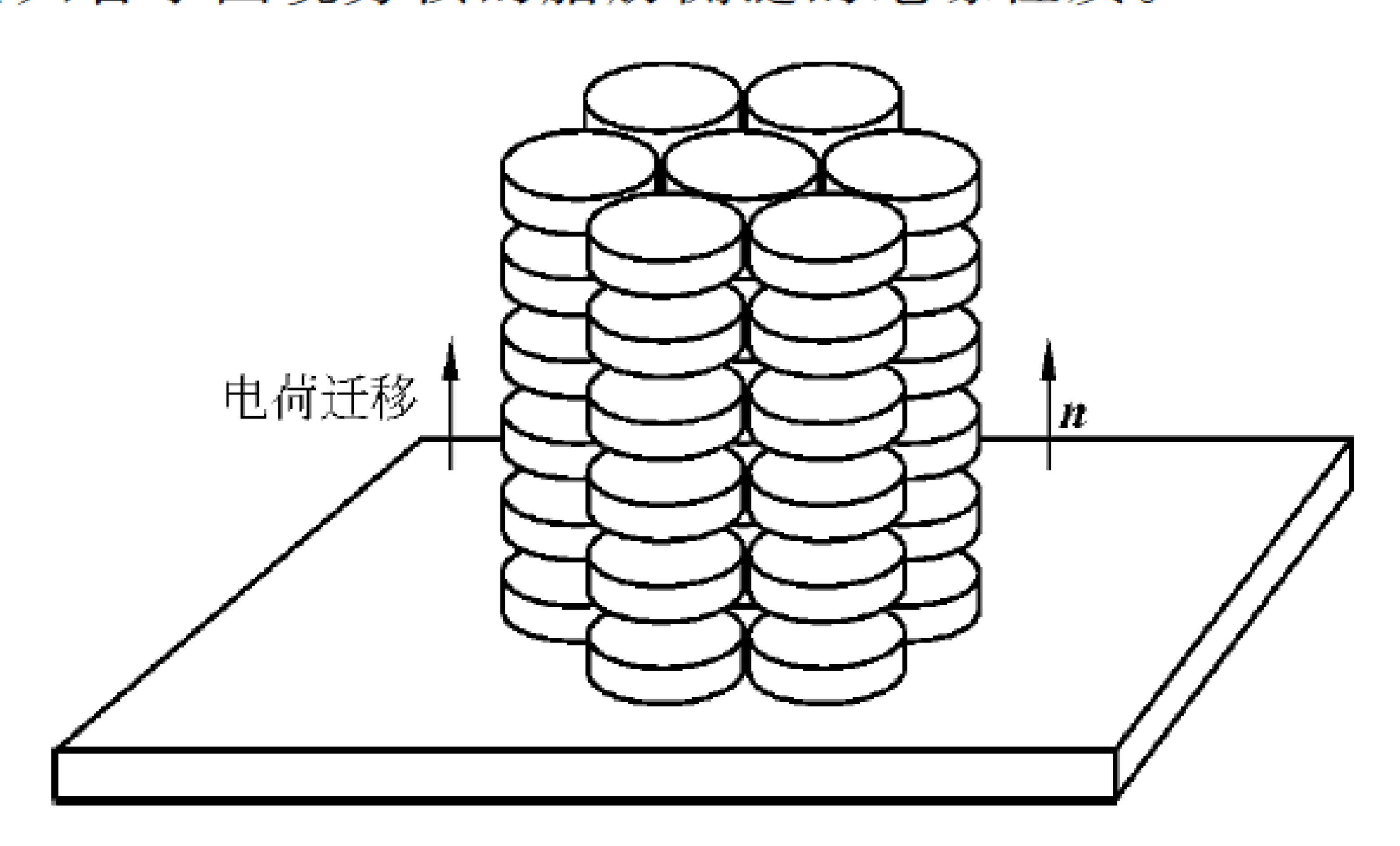


图 10.4　盘状液晶中电荷迁移率方向与指向矢 **n**

表 10.2　盘状液晶的转变温度

化合物	结构	C		D_2		D_{ho}		I
1	$C_{12}H_{25}OCH_2$　$CH_2OC_{12}H_{25}$　$C_{12}H_{25}OCH_2$　$CH_2OC_{12}H_{25}$　N　N　N　N---Cu---N　N　N　N　$C_{12}H_{25}OCH_2$　$CH_2OC_{12}H_{25}$　$C_{12}H_{25}OCH_2$　$CH_2OC_{12}H_{25}$	•	53			•	300	•
2 X=O	$C_6H_{13}X$　XC_6H_{13}　$C_6H_{13}X$　XC_6H_{13}　$C_6H_{13}X$　XC_6H_{13}	•	193	•		•	197	•
3 X=S		•	>−5	•	65	•	178	•
4	$C_6H_{13}O$　OC_6H_{13}　O　$C_6H_{13}O$　O　$C_6H_{13}O$　OC_6H_{13}	•	>−5	•	65	•	178	•
5	$C_{12}H_{25}$　$C_{12}H_{25}$　$C_{12}H_{25}$　$C_{12}H_{25}$　$C_{12}H_{25}$　$C_{12}H_{25}$	•	18	•	83	•	>400	•

因此，如果盘状相按垂直基板表面排列，即空穴从阳极流向电子传输层(ETL)和(或)发射层是畅通的[35,36]，那么，带芳香中心核的盘状液晶[35~48]在 OLED 中作为空穴传输层是很有意义的。盘状液晶通常由盘状分子组成或在近于平行的柱状超分子结构中自组装堆积而成，其中盘状结构在二维晶格上有不同有序程度，见图 10.4[33~39]。由类似或相同化合物在较高温度下形成的盘状相是无规则的柱状结构[34~48]。在柱状介晶相中，分子核心以柱状相互组织，并用烷基侧链隔开。因此，分子间距离(15～40Å)要远大于柱间的距离(<4.5Å，$1Å=10^{-10}m$)，某种程度上取决于烷基链的长度和构象能力。分类取决于晶格的有序类型和程度[45~48]。柱状相的性质，尤其是六方对称，其中分子的芳核彼此以柱状排列，由于相邻分子共轭芳核中 π 电子轨道的重叠，允许电荷载流子移动[49]。酯类(化合物 4)显示塑性柱状相，它在室温下不结晶[35,36]。这种塑性柱状相中的空穴迁移率是高的($10^{-2}cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1} > \mu_h > 10^{-3}cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)。

盘(柱)状相的大多数化合物混合了苯并菲，它们有大的共轭芳核，一个大的离域 π 电子体系。现在已经有了一系列新的合成方法[50~60]用于大量有效合成这些高纯化合物。通常是利用钯催化的苯基硼酸偶联反应[61~63]。这种偶联反应对许多官能团很宽容，而且对于许多材料的合成，不产生副反应或发生保护或去保护反应。

现已经找到具有迁移率最大值($\mu \approx 4 \times 10^{-1}cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)的盘状液晶[64~66]，大体上是带有许多芳环的大的多芳核，例如冠醚(化合物 5)[64]。然而，这类盘状液晶的清亮点非常高，使得它们很难从各向同性的液体中直接冷却形成盘状相。对于列在表 10.2 中的这类盘状液晶，这是普遍的问题。

多悬键化合物，其棒状分子的每一端上有多于一个的端基链，也可以显示盘(柱)状相，虽然它们具有线性分子结构[67]。3 个线性分子堆积在一起形成自组装的盘。然后这些盘堆起来形成流动的柱状结构。关于这种多悬键化合物的非分散的载流子迁移率已有报道。

与采用低分子质量棒状和盘状液晶实际制作多层 OLED 载流子传输层(尤其是作为空穴传输层)相关的潜在问题是液晶态的流动性质。在后续层的沉积过程中，采用气相沉积或旋转涂敷，可能造成盘状液晶污染。盘状材料可以很好地溶于溶剂中，可用作沉积多层结构层。由于一个组分与另一个混合，可能会造成每个层的污染，形成层的厚度不匀甚至产生针孔，所以，当利用盘状液晶作空穴传输层时，可采用 Langmuir-Blodgett 技术制作双层和三层 OLED。然而，这与低成本、高产量器件生产要求是不符的。现已有报道当用液晶作为多层 OLED 的空穴传输层、电子传输层和(或)发射层时，这些层是用气相沉积的。侧链或主链聚合物或者交联聚合物网络可以减缓这些制作上的问题。然而聚合物结构倾向于破坏盘状结构，导致迁移率明显降低[35]。现已发现利用酯(化合的 4)的单层 OLED 可以发射很大带宽的蓝波段光谱($\lambda_{max}=500nm$)[35,36]。

10.2.3 作为空穴和电子传输层的近晶相液晶

在棒状液晶中，近晶相分子比向列相分子排列得更加有序，更有利于分子间相互作用。因此，理论上近晶相比向列相的载流子传输作用更加有效。收集在表 10.3 中的化合物

表 10.3　部分棒状液晶的转变温度

℃

化合物	结构	C	S_X	S_A	N	I
6	$C_7H_{15}O$, N, S, $SC_{12}H_{25}$	• 90		• 100		•
7	N—N, O, $C_6H_{13}O$, OC_6H_{13}	•	78	• 95		•
8	C_8H_{17}, OC_4H_9	• 50	• 123①	• 128		•
9	H_7C_3, C_3H_7, S, S, O, O, O, O, O, O	• 48			• 116	•
10	$C_8H_{17}O$, $C_8H_{17}O$, OC_8H_{17}, OC_8H_{17}	• 193			• 197	•

① 近晶 E 相。

(6～10)代表了一部分电致发光棒状液晶[68～77]。处于液晶相的化合物通常显示比晶体或液态有更高载流子迁移率。这是由于在液晶态中分子高度有序，没有与多晶化合物和无定形相连的颗粒边界的缺陷和陷阱[68～79]。Funahashi 和 Hanna 等[68,69]证实化合物 6 近晶 A 相的迁移率达到 $5\times10^{-3}cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$，而相同化合物的各相同性液态的载流子的迁移率为 $10^{-5}cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$，比近晶 A 相至少低 2 个数量级。这个分子的载流子迁移率随温度变化曲线如图 10.5 所示。随后，Tokuhisa 等[19,80,81]发现，化合物 7 在 S_A 的载流子迁移率大约为 $10^{-4}cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$。而在高度有序的近晶 X 相($S_X$)载流子的迁移率达到 $10^{-3}cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$(图 10.6)。在近晶相下，棒状分子在层上排列。在近晶 A 相下，指向矢平行于分子长轴并垂直于层面，见图 10.7。近晶 A 相表示了流动的二维密度波。现已发现棒状分子结构的有序片状近晶相电荷载流子迁移率高得惊人($10^{-2}cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}>\mu>10^{-4}cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$)，而且本质上是电子的。然而，所有这 3 种化合物的熔点都远在室温之上，因此，电子流动的时间飞行实验必须在高温下进行。由于室温结晶性质，很显然化合物 5、6、7 没有实际应用。

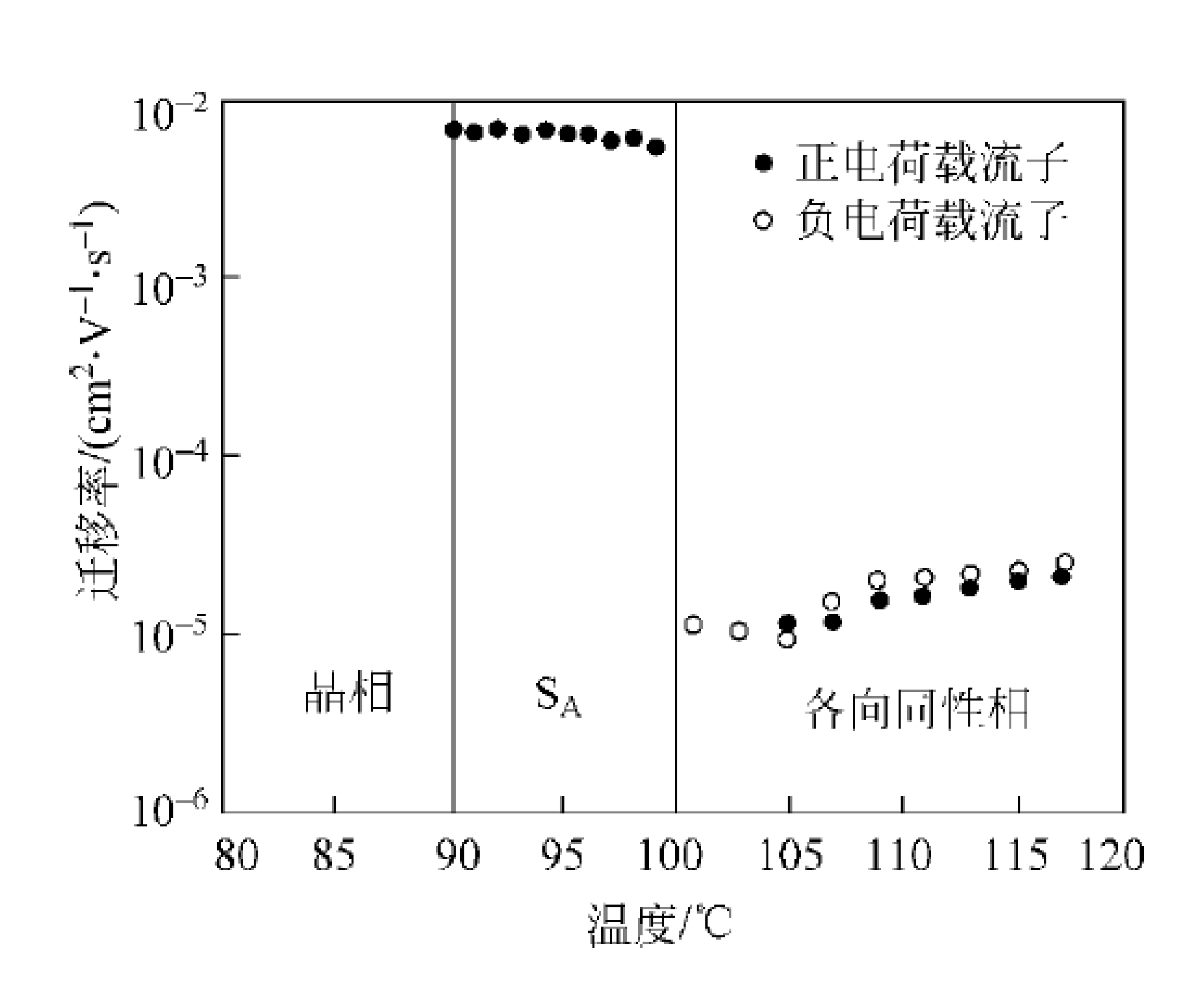


图 10.5　化合物 6 的载流子迁移率与温度关系

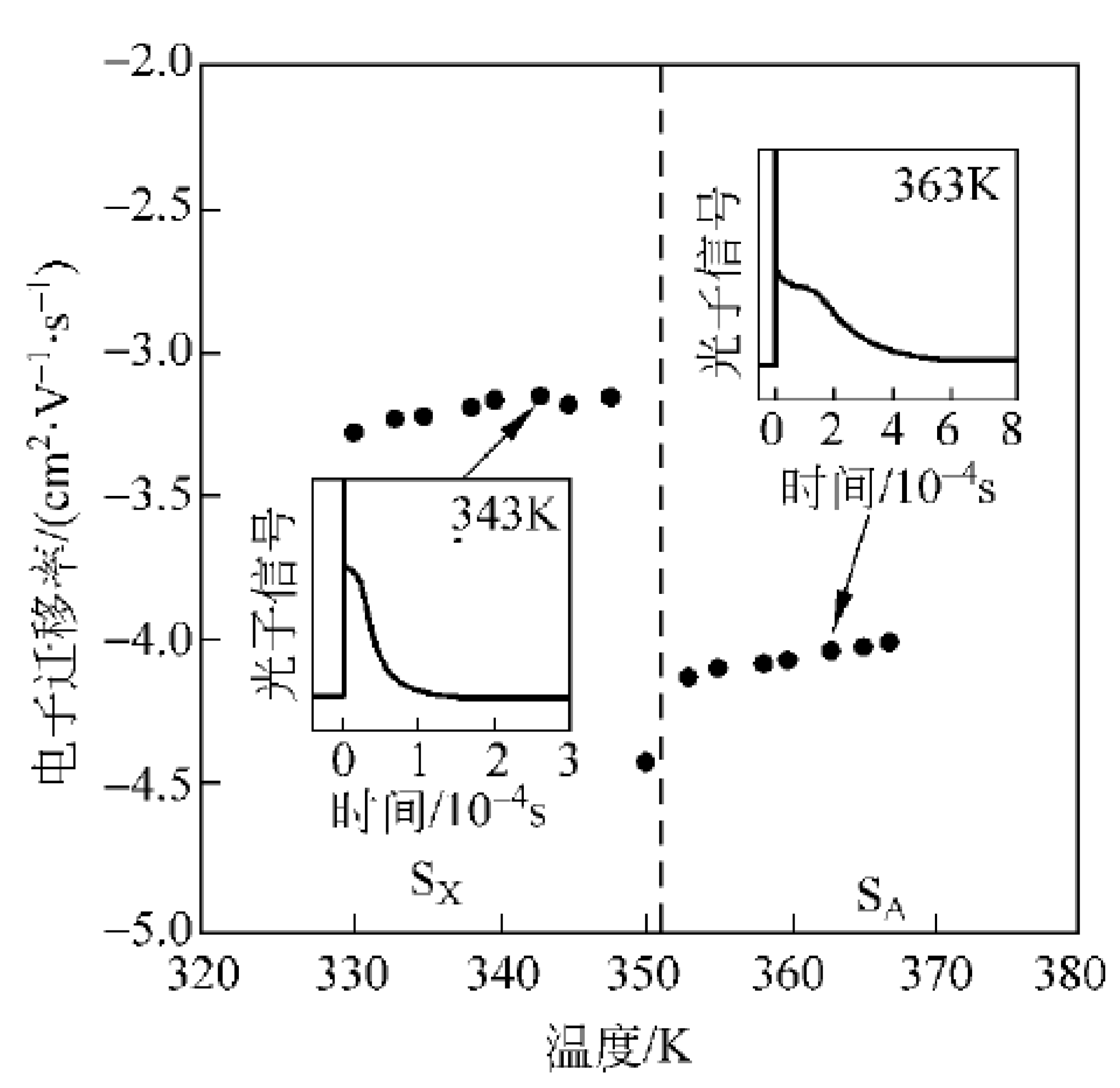


图 10.6　化合物 7 的载流子迁移率与温度关系

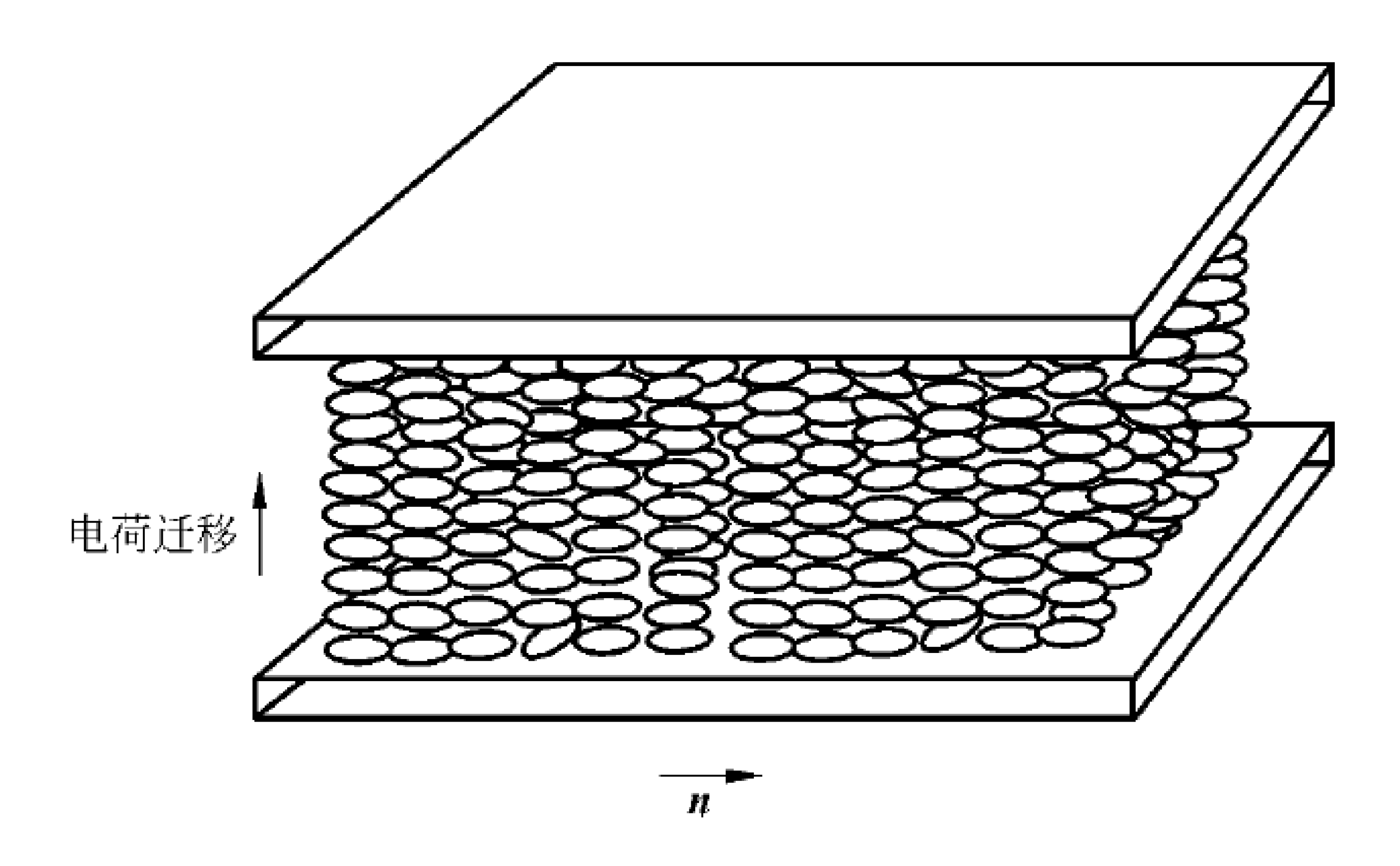


图 10.7　棒状分子形成的近晶 A 相中电荷迁移率方向与指向矢 ***n***

光生电流通过有机共轭的硫代苯并噻唑(化合物 6)的近晶 A 相传输是非发散的而且本质上是空穴的($\mu_h < 5\times10^{-3} cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$),因为这种富电子化合物电离的可能性很小[68,69]。试验表明,大多数载流子是空穴。通过近晶 A 相和芳烃噁二唑(oxadiazole)(化合物 7)的近晶 X 相的载流子传输本质上也是单极的,而且大多数载流子是电子[70,71]。近晶 X 相的迁移率($\mu_e < 0.8\times10^{-3} cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)要高于在近晶 A 相中的迁移率($\mu_e = 10^{-4} cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)。通过芳烃苯基萘(化合物 8)的电荷载流子传输本质上是双极的,传输的空穴和电子几乎相等[78,79]。

10.3 液晶偏振有机电致发光材料[82]

由于液晶不发光,通常 LCD 需要背光源。一般 LCD 用一个发射非偏振光的光源,通过偏振片(起偏器)将其转变为偏振光。前后两片偏振片对发射光的吸收至少在 50%以上,既浪费能源又降低效率。现在,如能利用某些各向异性的有机电致发光材料,制做出能够直接发射偏振光的 OLED 器件,这样的器件可直接用作 LCD 的背光源[83],将省去起偏器,从而达到节约能源,提高效率的目的。1995 年 Dyreklev 等[18]首次用拉伸法制成能够直接发射偏振光的有机电致发光器件,外量子效率为 0.1%,驱动电压为 2V,偏振率为 2.4。

当然要使材料发出一定方向的偏振光,先要解决发光材料分子的排列问题。在液晶偏振有机电致发光器件中常采用取向层诱导取向的方法。传统的取向层是摩擦取向聚酰亚胺(PI)[86,87],它能较好地将发光层单畴取向,同时又有很好的绝缘性。这个性能对它在传统液晶显示器和电容器等器件上作为绝缘层的应用是非常有实用价值的,但对偏振有机电致发光器件来说却是一个弊端,因为它阻碍了载流子的注入。Lüssem 等[91]报道,他们制作了在 ITO 阳极和发光层之间夹有不改变绝缘性质的 PI 取向层的偏振发光器件,但是他们没有提到绝对亮度或量子效率等表明器件性能的数据。为了优化器件的性能,最好的解决方法是开发出同时具有以下特征的取向膜:①能对液晶良好取向;②具有一定的载流子输运能力;③透明且不吸收发射光;④在液晶相转变温度具有良好的热稳定性。

聚合物及小分子液晶偏振有机电致发光材料大致有下列几种类型。

10.3.1 液晶聚合物偏振发光材料

液晶共轭聚合物(LCCP)具有独特的长程有序性、光学各向异性,集液晶性和发光性于一身,是近几年发展较快的一类功能高分子材料。按分子构型大致分为共轭主链型、刚柔相嵌型、侧链型液晶聚合物。

1. 主链型液晶聚合物

一般来说,典型的电致发光聚合物的骨架是长的共轭链,呈刚性,可通过引进柔性侧链来促进其溶解并改进其性能,而某些棒状液晶[86]也有类似结构。在最初电致发光聚合物[14]报道后不久,便发现一些发光材料,如取代 PPVs[87]和聚(1,4-亚苯基-2,5-噻吩)[88]等具有热致液晶行为。侧链长度是影响这类液晶的关键,聚合物的熔点和清亮点都随侧链碳原子个数的增加而减小。

二卤代苯与二乙烯基苯通过 Heck 反应可制备 2,5-二烷氧基聚对苯乙烯[87](图 10.8),反式聚对苯乙烯衍生物主链呈刚性,侧链烷氧基柔韧,因此在一定条件下呈现出向列相。聚对苯乙烯衍生物在氯仿中的光致发光的最大发射波长为 550nm。Yu 等采用 Stille 偶合反应制备了类似的化合物[88],当侧链碳原子个数小于 16 时,在一定条件下显示出液晶相。他们还通过 Stille 偶合反应制备了聚(2,5-二烷氧基-1,4-苯-2,5-噻吩)(图 10.9)。此类聚合物可熔融,在偏光显微镜下,可观测到向列纹影织构。

图 10.8　2,5-二烷氧基聚对苯乙烯(PPV)衍生物

$n = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 16$

图 10.9　聚(2,5-二烷氧基-1,4 苯-2,5-噻吩)

2. 刚柔相嵌型液晶聚合物

另一类比较典型的 LCCP 是刚柔相嵌型液晶聚合物。在聚合物分子链中,刚性液晶基元与柔性间隔基相间排列。柔性间隔基的存在,使液晶基元的排列变得容易。Memeger[89]首先报道了具有刚柔相嵌型骨架结构的共轭液晶聚合物。他的工作是在发现聚合物电致发光现象之前,其目的是合成高强度纤维而不是在电致发光方面的应用。因此他将柔性间隔基做得非常短,更没有在取向层上取向的报道。Wendorff 和他的合作者[90,91]系统地研究了这种刚柔相嵌型 LCCP,并合成了由对苯二乙烯共轭链和用酯基连接的柔性烷基链[91]组成的嵌段聚合物。他们通过改变侧链取代基的数量、尺寸和柔性间隔基的长短来研究这类聚合物取向的规律。1995 年,他们报道了一个发蓝-绿光,并能很好取向的液晶聚合物(图 10.10)[91],这个液晶聚合物具有长的烷基(10 个—CH_2—单元)柔性间隔基,二向色比大约为 7,具有偏振光致发光特性(图 10.11)。Lüssem 等人用这种液晶聚合物制备的偏振电致发光器件,在电场为 130mV · m^{-1}时偏振率为 6.3。这些工作极大地鼓舞了聚合物液晶在偏振电致发光方面的研究。Wendorff 等对在偏振电致发光和盘状液晶在空穴传输方面的研究工作已经做了很好地总结。

图 10.10　刚柔相嵌主链型液晶聚合物

虽然刚柔相嵌型聚合物可以成功地取向,但由于柔性间隔基的引入破坏了液晶聚合物骨架的共轭性,因此这种方法也有不利的方面。一方面,在这样的液晶聚合物中,电荷的传输不得不依靠链间的跳跃,而不是链内传输,从而降低了载流子迁移率;另一方面,它的有序性和二色性也不如棒状液晶。由于近晶相的有序参数一般比向列相的高,因此 Lüssem

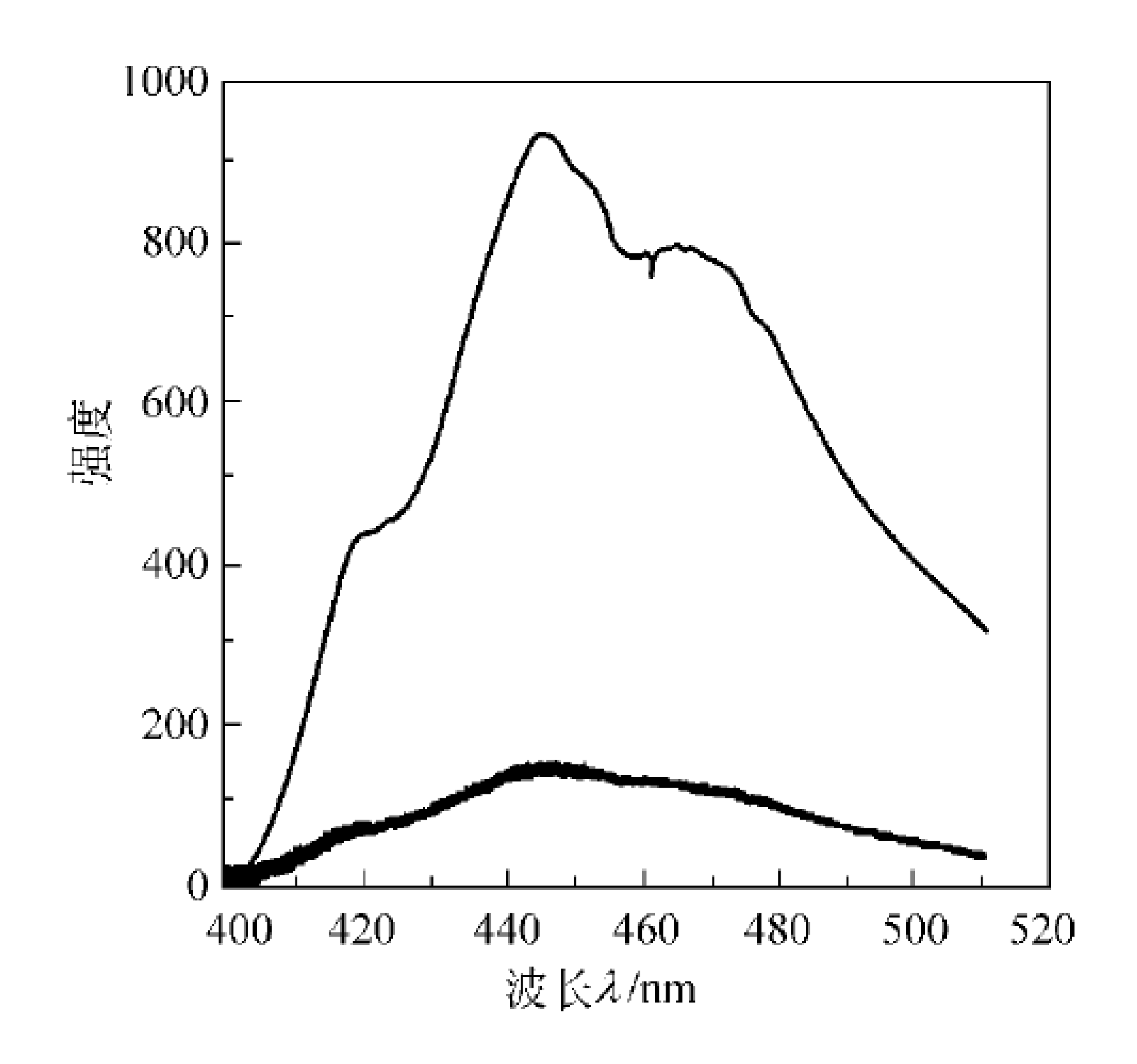


图 10.11　刚柔相嵌型液晶聚合物偏振光致发光图

等将液晶聚合物控制在 S_A 相而不是在向列相，以此来加强链间的相互作用，在一定程度上弥补了这些缺陷，提高载流子迁移率。但是，加强链间相互作用，在很多情况下致使分子内耦合导致荧光淬灭[93]，对发射效率不利，因此这种方法也不可能在根本上解决问题。

3. 侧链型液晶聚合物

还有一类 LCCP，液晶基元作为侧链连接在聚合物骨架上[93]。Chen 等[94]以对氰基联苯和胆甾基为液晶基元制备了向列相和胆甾相的聚苯液晶均聚物和共聚物(图 10.12)，共聚物的光致发光最大发射波长为 400nm。他们还合成了以对氰基联苯和胆甾基为液晶基元的聚噻吩类均聚物和共聚物(图 10.13)，呈现向列和胆甾液晶相。Koide 等人[95]采用带液晶基元的二溴代噻吩与二乙烯基苯反应制得了侧链型液晶聚(二乙烯苯-噻吩)衍生物(图 10.12)。在偏光显微镜下可观测到向列相织构，并且液晶态-各向同性态转变温度较低。聚合物共轭主链在溶液中的最大吸收波长为 407nm，薄膜态时为 448nm。

图 10.12　聚(二乙烯苯-噻吩)

图 10.13　对氰基联苯-胆甾基为侧链的聚噻吩型液晶

4. 芴聚合物

芴聚合物的骨架是全共轭的，是最近出现的在聚合物电致发光方面有很好应用前景的材料[96~106,109]。对芴聚合物的研究表明，它有相当好的载流子传输性和电致发光能力。Grice 等[97]用这种材料成功地制备了高亮度、高效的双层蓝色电致发光器件。芴聚合物的另一个非常有意义的性质是它有液晶态，并能在摩擦取向的基底上单畴取向。

Grell 等[96~98]在用芴聚合物作发光层实现偏振电致发光方面作了卓有成效的工作。他们已经合成了经过微调的聚芴(9,9-乙(2-乙基-己基)芴)，由于低的分子长径比，使其显示出比聚(9,9-二辛基芴)(图 10.14)有更好的有序排列的液晶行为。这种材料可以在摩擦取向的掺杂有星形-胺的 PI 层上取向，该取向层能抵御 200℃ 的温度。这种取向层可用于偏振 EL 器件，其偏振率可达 15∶1，亮度为 45cd/m^2。2000 年，他们以芴聚合物作发光层，在摩擦取向的 PPV 前聚体上取向后，得到偏振率为 25∶1，亮度高达到 250cd/m^2 的蓝光(发射波长 λ_{em}=458nm)器件[97](图 10.15)，这是目前为止报道的性能最好、高亮度、高偏振率液晶高聚物偏振发光器件，且在亮度方面可以满足液晶显示器背照明的需要。这个工作极大地推进了偏振有机电致发光的研究。

图 10.14 聚(9,9-二辛基芴)(PFO)

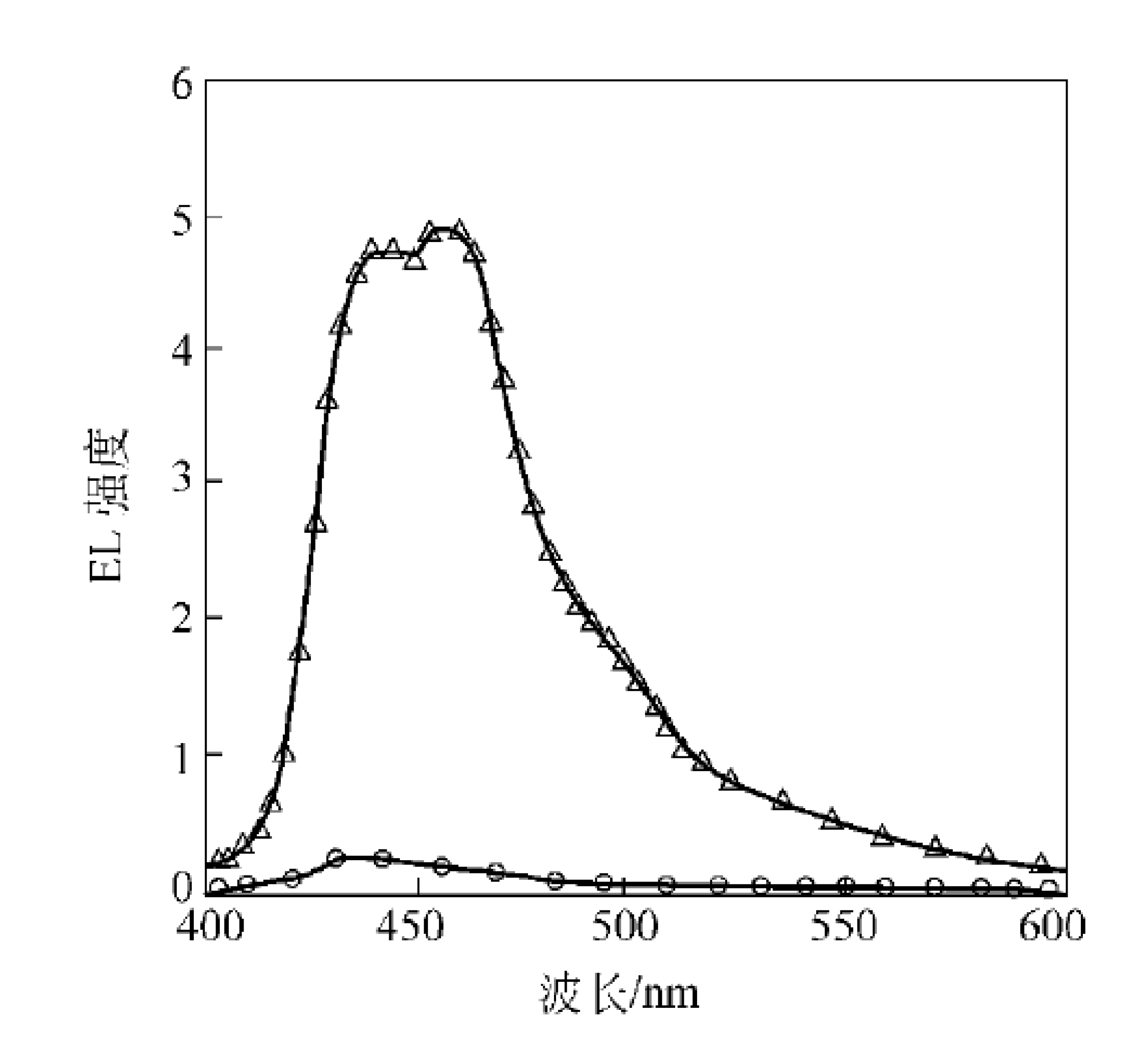


图 10.15 芴聚合物为发光层的偏振电致发光器件的发光图

芴聚合物可以在并不改变其共轭骨架的情况下，通过改变侧链取代基团来调节物理化学特性，如带隙、能级等。虽然芴聚合物在单畴取向、偏振性、发光亮度方面显示出良好的性能，但它在稳定性方面的表现却不是很好，因此这方面的研究还有待进一步深入。

10.3.2 低分子质量液晶偏振发光材料

相对于聚合物液晶发光材料，低分子质量液晶发光材料的研究相对较少。低分子质量液晶电致发偏振光的第一个报告描述了高于重结晶温度时，来自化合物 2,5-己氧基联苯-己氧基苯基唑(HOBP-OXO)(见表 10.3，化合物 7)近晶 X 相的发射[81]。8-羟基喹啉(Alq_3)和

酞菁染料铜(CuPc)的薄层(15～20nm)分别作为电传输层和空穴传输层。化合物 7 的薄层(3μm)是三层器件的发射层,见图 10.16。为了在垂直面上产生需要的排列,空穴传输层要在 ITO 导电层上用外延的办法沉积。偏振发射是在 90V・μm^{-1} 和 70mA・cd・$m^{-2}cm^{-2}$ 条件下,70℃时在近晶 X 相观察到的。然而,亮度(0.8cd/m^2)和量子效率(2.8×10^{-5}%)非常低。偏振序参数也低,也许是由于排列处理差,产生有序近晶相的混乱。

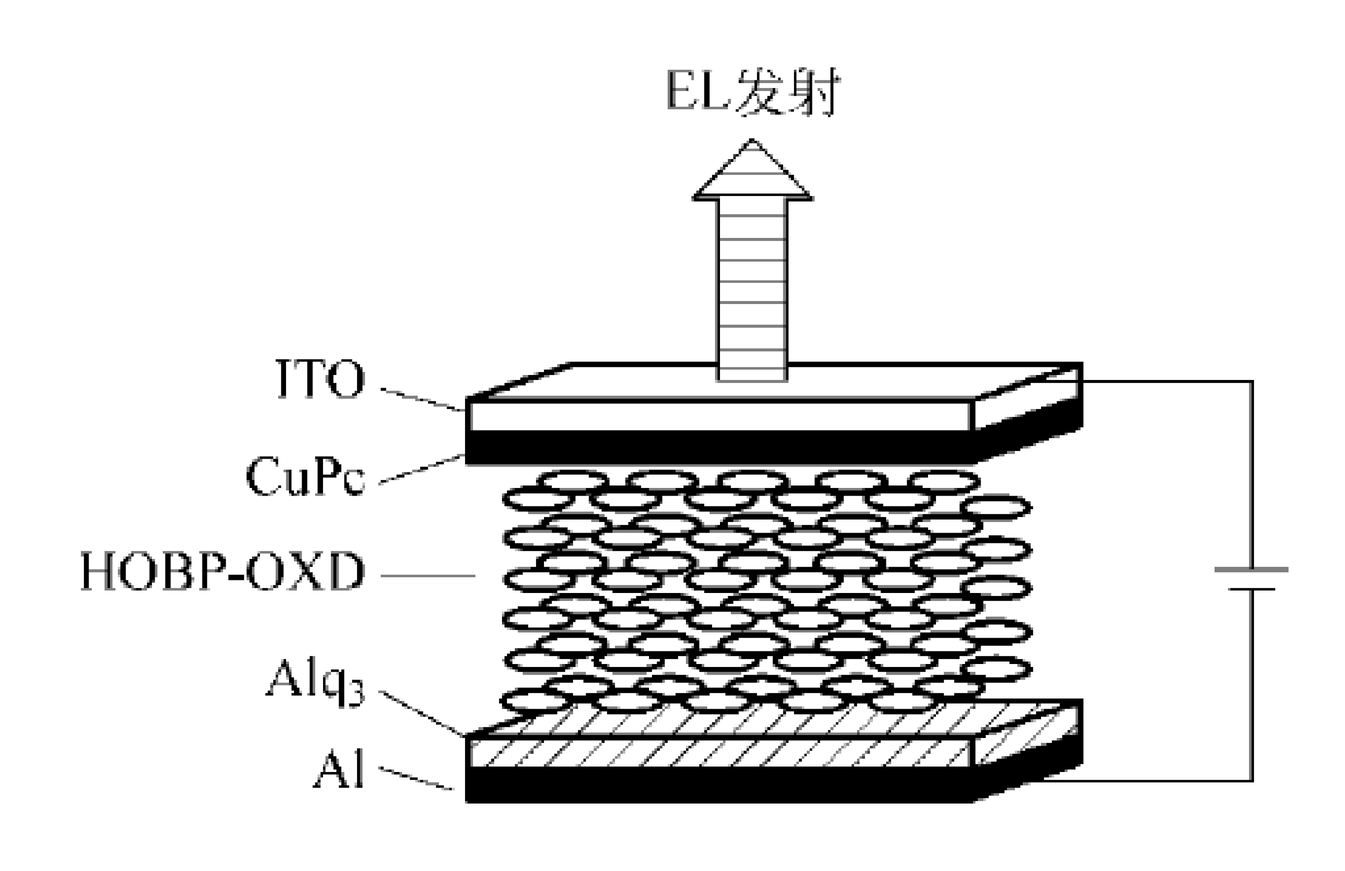


图 10.16 HOBP-OXD 为发光层的器件示意图

联苯乙烯类衍生物被认为是一类具有实用价值的蓝光电致发光材料,它具有较优异的综合性能。张锡奇等[108]以联苯乙烯为基础,利用 Wittig-Homer 反应分别引入 *N*-己基吩噻嗪和 *N*-己基咔唑基团,合成了两种联苯乙烯衍生物,分别为图 10.17 中的化合物 A 和 B。化合物 A 和 B 分别是含吩噻嗪和咔唑结构的联苯乙烯基衍生物,两者的化学结构比较相似,但是前者比后者多了一个 S 原子。从分子空间结构看,咔唑的 3 个环处于同一个平面,而噻吩嗪的 3 个环不共平面,呈扭曲的空间结构。实验结果表明,所合成的两个化合物在紫外光激发下均能发射高亮度荧光,具有较高的热稳定性,两个化合物均不能结晶,易溶于二氯甲烷等有机溶剂,并且容易成膜,非常适合于旋涂法制备 OLED 器件。其中含吩噻嗪基的化合物在熔融或冷却过程中均能观察到近晶 A 型扇形的液晶织构,而化合物 B 在熔体冷却过程没有见到这种液晶织构。张锡奇等认为化合物 A 所含的吩噻嗪基的非平面空间结构使得它难以形成完善的三维晶体结构,而呈现二维的近晶相液晶结构。所以化合物 A 有望成为偏振发光材料。

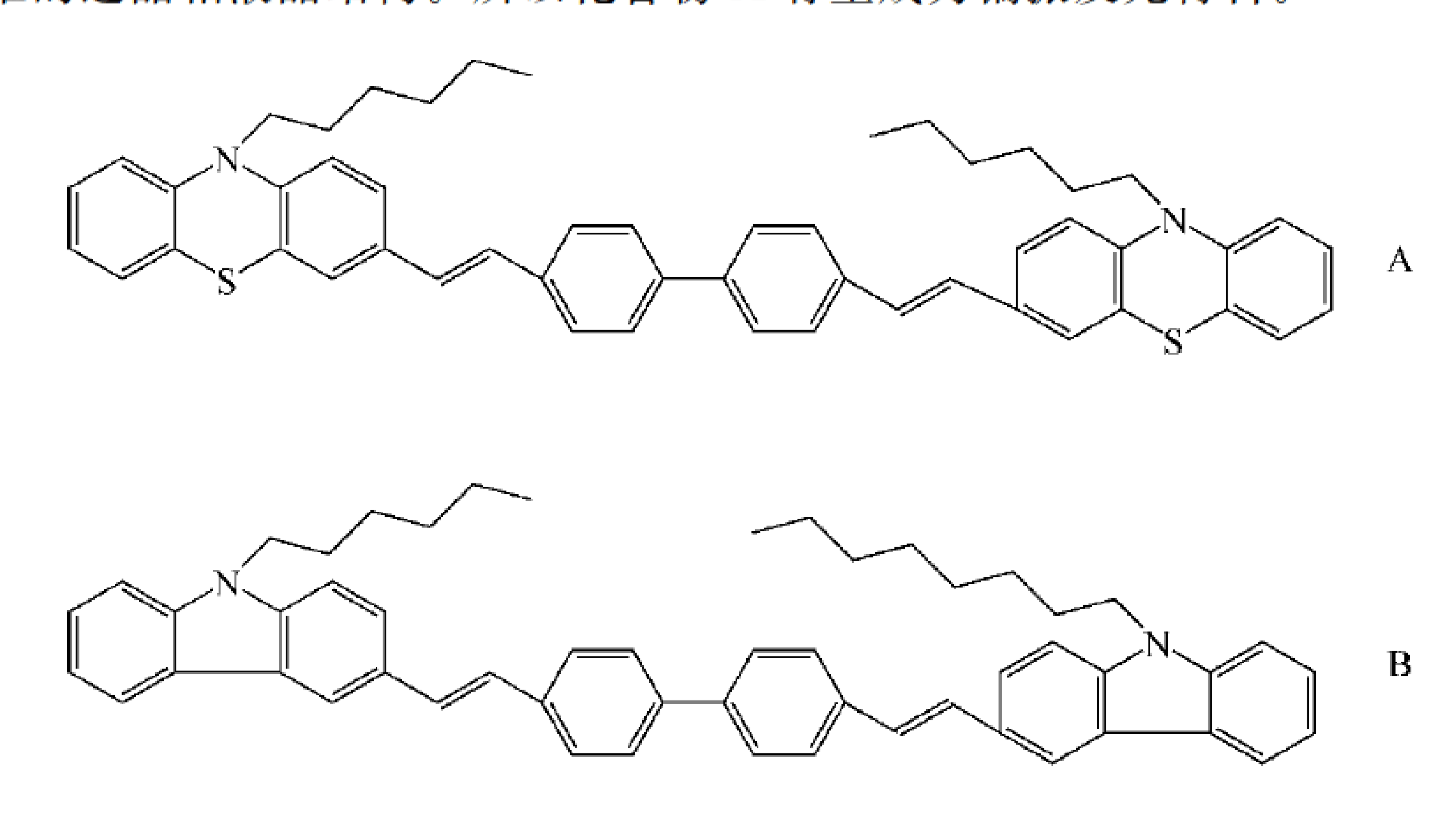


图 10.17 含 *N*-己基吩噻嗪(A)和 *N*-己基咔唑基团(B)的联苯乙烯

Darey 等[109]用 5%的横向细长染料作掺杂剂增加网络的交联性来提高这种器件的电致发光性能。他们制备的器件二向色比为 6.6,光致发光的偏振率为 11.3,但没有真正的电致发光器件被报道。通常,有机分子的绝缘性对载流子传输是不利的,进而影响发光效率。将荧光客体掺杂到低分子质量的液晶点阵当中,是一个有效的解决方法。Sariciftci 等报

道了对比度为 10 的开关型光致发光器件，但是这个器件是在偏振光下激发的。最近 Kogo 等[110]报道了一种具有良好液晶自组装能力和载流子传输性能的热致液晶材料(图 10.18)，将其和 3-(2-苯并噻唑)-7-二乙氨基香豆素掺杂，做成的器件在近晶 B 相能发射偏振光，电致发光的偏振率为 40，空穴传输率也超过 $10^{-3}\,cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$。当然离应用还有一定的距离。

C_8H_{17} … $OC_{12}H_{25}$

图 10.18　2-(4′-辛基苯基)-6-十二烷氧基萘

综上所述，液晶材料在有机电致发光中的应用具有极大的研究价值和美好的应用前景。目前，对于液晶载流子传输材料，载流子迁移率有待于进一步提高；对于液晶偏振发光材料，偏振率、发光亮度都还没达到实际应用的水平。因此，这方面的研究具有广阔的空间。

参考文献

[1] Crossland W A, Springle L D, Davey A B. LC-modulated photoluminescent displays. Information Display，1997，13：20～23

[2] 张霞，刘慎薪. 荧光体 $CaSO_4$：Eu 的近紫外发光性质. 发光学报，2006，27(2)：174

[3] 张凤翔. 光致发光液晶显示. 真空电子技术，2000，5：27

[4] Campbell N L，Kelly S M，Tuffin R P. Apolar 2-alkoxyalkoxy-substituted nematic liquid crystals. Liquid Crystals，2007，34，(12)：1443～1453

[5] Kelly S M. Liq Cryst，1994，17：211

[6] Eidenschink R，Gray G W，Toyne K J，Waechtler A E F. Mol Cryst Liq Cryst，1988，5：177

[7] Kelly S M，Germann A，Schadt M. Liq Cryst，1994，16：491

[8] Schadt M，Buchecker R，Mueller K. Liq Cryst，1989，5：293

[9] Osman M A，Huynh-Ba T. Mol Cryst Liq Cryst，1984，116：141

[10] Chapman J，Ellis C，Duffy W L，Friedmann M R，Kelly S M，Thomas G I，Xu H，Davey A B，Wilkinson T D，Crossland W A. Mol Cryst Liq Cryst，2004，411：49

[11] Kelly S M. Liq Cryst，1994，17：211

[12] Xu H，Davey A B，et al. Performance of UV-stable STN. Mol Cryst Liq Cryst，2004，411：79

[13] Tang C W，VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. Appl Phys Lett，1987，51：913～915

[14] Burroughes J H，Bradley D C，Brown A R，et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymer. Nature，1990，347：539～541

[15] 李晓常，孙景志，马淤光，等. 聚合物半导体电致发光显示器件. 高等学校化学学报，1999，20(2)：309～314

[16] 李枫红，田文晶，吴芳，等. 含噻吩环噁二唑衍生物的合成及电化学性能研究. 高等学校化学学报，2001，22(9)：1573～1575

[17] Adam D，Schuhmacher P，Simmerer J，et al. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotie liquid crystal. Nature，1994，371：141～143

[18] Dyreklev P，Berggren M，Ingaus O，et al. Polarized electroluminescence from an oriented substituted

poly thiophene in a light emitting. Adv Mater, 1995, 7: 43～45
[19] Tokuhisa H, Era M, Tsutsui T, et al. Novel liquid crystalline oxadiazole with high electron mobility. Adv Mater, 1998, 10: 404～407
[20] 张志明，李国文，马於光，等. 含噻吩环噁二唑衍生物的合成及电化学性能研究. 高等学校化学学报，2000, 21(11): 1719～1722
[21] Chapoy L L, Biddle D, Halstrim J, et al. Helical poly(amino acid) having carbazole side chains: a candidate for a photoelectricliquid crystal. 1. Synthesis and characterization. Macromolecules, 1983, 16: 181～185
[22] Boden N, Bushby R J, Clements J, et al. One-dimensional electronic conductivity in discotic liquid crystals. Chem Phys Lett, 1988, 152: 94～99
[23] Vaughan G B, Heiney P A, MaCauley J P, et al. Conductivity and structure of a liquid-crystalline organic conductor. Phys Rev B, 1992, 46: 2787～2791
[24] Adam D, Closs F, Frey T, et al. Transient photoconductivity in a discotic liquid crystal. Phys Rev Lett, 1993, 70: 457～460
[25] Adam D, Schuhmacher P, Simmerer J, et al. Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. Nature, 1994, 371: 141～143
[26] Adam D, Haarer D, Closs F, Frey T, Funhoff D, Siemensmeier K, Schumacher P, Ringsdorf H. Ber Buns Phys Chem, 1993, 97: 1366
[27] Adam D, Closs F, Frey T, Funhoff D, Haarer D, Schumacher P, Ringsdorf H, Siemensmeier K. Phys Rev Lett, 1993, 70: 457
[28] Catry C, van der Auweraer M, de Schryver F C, Bengs H, Hiussling K, Karthaus O, Ringsdorf H. Makromol Chem, 1993, 194: 2985
[29] Adam D, Schumacher P, Summerer J, Hiussling K, Siemensmeier K, Etzbach K H, Ringsdorf H, Haarer D. Nature, 1994, 371: 141
[30] Arikainen E O, Boden N, Bushby R J, Clemments J, Movaghar B, Wood W. J Mater Chem, 1995, 5: 2165
[31] Simmerer J, Adam D, Schumacher P, Paulus W, Etzbach K H, Siemensmeier K, Ringsdorf H, Haarer D. Proceedings of the 26th Arbeitstagung Flgissigkris, Freiburg, Germany, 1996
[32] Schouten P G, Warman J M, de Haas M P, van Nostrum C F, Gelinck G H, Nolte R J M, Copyn M J, Zwikker J W, Engel M K, Hanack M, Chang Y H, Ford W T. J Am Chem Soc, 1994, 116: 6880
[33] Schouten P G, Warman J M, de Haas M P, van der Pol J F, Zwikker J W. J Am Chem Soc, 1992, 114: 9028
[34] Blanzat B, Bartou C, Tercier N, Andre J J, Simon J. J Am Chem Soc, 1987, 109: 6193
[35] Lfissem G, Wendorff J H. Polym Adv Technol, 1998, 9: 443
[36] Glusen B, Heitz W, Kettner A, Wendorff J H. Liq Cryst, 1996, 20: 627
[37] Chandrasekhar S, Sadashiva B K, Suresh K A. Pramana, 1977, 9: 471
[38] Chandrasekhar S. In: Advances in Liquid Crystals, Vol 5. New York: Acadadernic Press, 1982
[39] Chandrasekhar S. Mol Cryst Liq Cryst, 1993, 14: 3
[40] Billard J, Dubois J C, Vaucher C, Levelut A M. Mol Cryst Liq Cryst, 1981, 66: 115
[41] Destrade C, Malthete J, Nguyen H T, Gasparoux H. Phys Lett, 1980, 78A: 82
[42] Fugnitto R, Strzelecka H, Zarm J C, Dubois J C, Billard J. J Chem Soc Chem Commun, 1980, 271
[43] Goodby J W, Robinson P S, Teo B K, Cladis P E. Mol Cryst Liq Cryst, 1980, 56: 303
[44] Bunning J D, Goodby J W, Gray G W, Lydon J B. Proc Conf Liq Cryst, Garmiseh-Partenkirchen, 1980. 397
[45] Destrade C, Mondon M C, Malthete J J. J de Phys (Paris) Coll, 1979, 40: C3-17～C3-21

[46] Destrade C, Tinh N H, Gasparoux H, Malthete J, Levelut A M. Mol Cryst Liq Cryst, 1981, 71: 111
[47] Tinh N H, Mondon-Bernaud M C, Sigauct G, Destrade C. Mol Cryst Liq Cryst, 1981, 65: 307
[48] Destrade C, Foucher P, Gasparoux H, Nguyen H T, Levelut A M, Malthete J. Mol Cryst Liq Cryst, 1984, 106: 121
[49] Mertesdorf C, Ringsdorf H, Sturnpe J. Liq Cryst, 1991, 9: 337
[50] Matheson I M, Musgrave O C, Webster C J. J Chem Soc Chem Commun, 1968, 278
[51] Boden N, Borner R C, Bushby R J, Cammidge A N, Jesudason M V. Liq Cryst, 1993, 15: 851
[52] Boden N, Bushby R J, Carnmidge A N. J Chem Soc Chem Commun, 1994, 465
[53] Borner R C, Jackson R F W Y. Chem Soc Chem Commun, 1994, 845
[54] Goodby J W, Hird M, Toyne K J, Watson T. J Chem Soc Chem Commun, 1994, 1701
[55] Boden N, Bushby R J, Cammidge A N, Headdock G. J Mater Chem, 1995, 5: 2275
[56] Henderson P, Ringsdorf H, Schurnacher P. Liq Cryst, 1995, 18: 191
[57] Closs F, Hiussling L, Henderson P, Ringsdorf H, Schumacher P. J Chem Soc Perkin Trans, 1995, 1: 829
[58] Henderson P, Kurnar S, Rego J A, Ringsdorf H, Schurnacher P. J Chem Soc Chem Commun, 1995, 1059
[59] Boden N, Bushby R J, Camrnidge A N, Headdock G. Synthesis, 1995, 1: 31
[60] Henderson P, Ringsdorf H, Schurnacher P. Liq Cryst, 1995, 18: 191
[61] Miyaura N, Yanagi T, Suzuki A. Synth Commun, 1981, 11: 513
[62] Hird M, Gray G W, Toyne K J. Mol Cryst Liq Cryst, 1991, 206: 187
[63] Cross S J, Hird M, Hall A W, Goodby J W, Kelly S M, Toyne K J, Wu C. Liq Cryst, 1998, 25: 1
[64] van de Craats A M, Warrnan J M, Mfillen K, Geerts Y, Brand J D. Adv Mater, 1998, 10: 36
[65] van de Craats A M, Warman J M, Fechtenkotter A, Brand J D, Harbison M A, Mfillen K. Adv Mater, 1999, 11: 1469
[66] Kurnar S, Roa D S S, Prasad S K. J Mater Chem, 1999, 9: 2751
[67] Nguyen H T, Destrade C, Malthete J. Adv Mater, 1997, 9: 375
[68] Funahashi M, Hanna J I. Jpn J Appl Phys, 1996, 35: L703
[69] Funahashi M, Hanna J I. Phys Rev Lett, 1997, 78: 2184
[70] Tokuhisa H, Era M, Tsutsui T. Appl Phys Lett, 1998, 72: 2639
[71] Tokuhisa H, Era M, Tsutsui T. Adv Mater, 1998, 8: 2639
[72] Funahashi M, Hanna J I. Appl Phys Lett, 1997, 71: 602
[73] Funahashi M, Hanna J I. MoL Cryst Liq Cryst, 1999, 331: 516
[74] Grell M, Bradley D D C. Adv Mater, 1999, 11: 895
[75] Chen S H, Shi H, Conger B M, Mastrangelo J C, Tsutsui T. Adv Mater, 1996, 8: 998
[76] Conger B M, Shi H, Chen S H, Tsutsui T. Mat Res Soc Symp Proc, 1996, 425: 239
[77] Chen S H, Katsis D, Schmidt A W, Mastrangelo J C, Tsutsui T, Blanton T. Nature, 1999, 397: 506
[78] Farrar S, Contoret A E A, Nicholls J E, O'Neill M, Kelly S M, Eastwood A J. Appl Phys Lett, 2000, 76: 2553
[79] Contoret A E A, Farrar S, May L, Nicholls J E, O'Neill M, Kelly S M, Richards G. J Adv Mater, 2000, 12: 971
[80] Tokuhisa H, Era M, Tsutsui T. Polarized electroluminescence from smectic mesophase. Appl Phys Lett, 1998, 72: 2639～2641
[81] TokuhisaH, Era M, Tsutsui T. Liquid crystalline oxadiazole with electrotransporting capability. Chem Lett, 1997: 303～304
[82] 杨国波, 田文晶. 有机电致发光领域中的液晶材料. 液晶与显示, 2003, 18(4): 251

[83] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, et al. Electroluminescence in conjugated polymers. Nature, 1999, 397：121～127
[84] Van Aerle N A J M, Barmentlo M, Hollering R W J. Effect of rubbing on the molecular orientation within polyimide orienting layers of liquid crystal displays. J Appl Phys, 1993, 74：3111～3120
[85] 于涛，彭增辉，乌日娜，等. 光控PI取向膜方位错定能的温度特性. 液晶与显示，2003，18(1)：7～9
[86] Neher D. Substituted rigid rod-like polymers-building blocks for photonic devices. Adv Mater, 1995, 7：691～702
[87] Bao Z, Chen Y, Cai R, et al. Conjugated linuid crystalline polymers-soluble and fusible poly (phenylenevinylene) by the heck coupling reaction. Macromolecules, 1993, 26：5281～5286
[88] Yu L, Bao Z. Conjugated polymers exhibiting liquid crystallinity. Adv Mater, 1994, 6：156～159
[89] Memeger W. Novel thermotropic main-chain pollyhydrocarbons and block copoly (hydrocarbon-azomethines). Macromolecules, 1989, 22：1577～1583
[90] Oberski J, Festag R, Schmidt C, et al. Synthesis and structure-property relationships of processable liquid crystalline polymers with arylenevinylene segments in the main chain for light-emitting applications. Macromolecules, 1995, 28：8676～8682
[91] Lüssem G, Festag R, Greiner A, et al. Efficient multilayer electroluminescence devices with Poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctyloxy-p-phenyleneviny lene) as the emissive layer. Adv Mater, 1995, 7：923～925
[92] O'Brien D, Bleyer A, Lidzey D G, et al. Efficient multilayer electroluminesc ence devices with poly(-p henylenevinylene-co-2,5-dioctyloxy-p-phenyleneviny lene) as the emissive layer. Appl Phys, 1997, 82：2662～2670
[93] 刘杰，李增晶，张其锦. 侧链型偶氮聚合物液晶在不同波长激发条件下的光致取向. 高分子学报，2002，1：33～37
[94] Chen S H, Conger B M, Mastrangelo J C, et al. Synthesis and optical properties of thermotropic polythiophene and poly(p-hpenylene) derivatives. Macromolecules, 1998, 31：8051～8057
[95] Watanabe Y, Mihara T, Koide N. Synthesis and physical properties of side-chain type liquid crystalline poly(arylenevinylene)s. Macromolecules, 1997, 30：1857～1859
[96] Grell M, Bradley D D C, Inbasekaran M, et al. A glasss-forming conjugated main-chain liquid crystal polymer for polarized electroluminescence applications. Adv Mater, 1997, 9：798～802
[97] Grice A, Bradley D D C, Bernius M T, Inbasekaran M, et al. High brightness and efficiency bule light-emitting polymer diodes. Appl Phys Lett, 1998, 73：629～631
[98] Grell M, Knoll W, Lupo D, et al. Blue polarized electroluminescence from a liquid crystalline polyfluorene. Adv Mater, 1999, 11：671～675
[99] Whitehead K S, Grell M, Bradley D D C, et al. Highly polarized blue electroluminescence from homogeneously aligned films of poly(9,9-dioctylfluorene). Appl Phys Lett, 2000, 76：2946～2948
[100] Redecker M, Bradley D D C, Inbasekaran M, et al. Nondispersive hole transport in an electroluminescent polyfluorene. Appl Phys Lett, 1998, 73：1565～1569
[101] Grell M, Bradley D D C, Long X, et al. Chain geometry, solution aggregation and enhanced dichroism in the liquid-crystalline conjugatedpolymerpoly (9,9-dioctylfluorene). Acta Polym, 1998, 49：439～444
[102] Janietz S, Bradley D D C, Grell M, et al. Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). Appl Phys Lett, 1998, 73：2453～2459
[103] Kreyenschmidt M, Klurner G, Fuhrer T, et al. Thermally stable-light-emitting copolymers of poly (alkylfluorene). Macromolecules, 1998, 31：1099～1103
[104] KlurnerG, Darey M H, Chen W D, et al. Colorfast blue-light-emitting random copolymers derived

from di-n-hexylfluorene and anthracence. Adv Mater，1998，10：993～997

[105] Klaerner G，Miller R D. Polyfluorene derivatives：effective conjugation lengths from well-defined oligomers. Macromolecules，1998，31：2007～2009

[106] Ranger M，Rondeau D，Leclerc M. New well-defined poly （2，7-fluorene） derivatives：Photoluminescence and base doping. Macromolecules，1997，30：7686～7691

[107] Wang Guojie，Li M，Chaowei G，et al. Soluble conjugated copolymers based on poly（1，4-phenylenevinylene）. Polymer，2000，41：2309～2312

[108] 张锡奇，杨志涌，陈美娜，等. 含 *N*-己基吩噻嗪和 *N*-己基咔唑基团的联苯乙烯类有机发光材料的合成及其性能研究. 中山大学学报（自然科学版），2009，48(6)：58～68

[109] Davey A P，Howard R G，Blav W J. Polarised photoluminescence from oriented polymer liquid crystal films. J Mater Chem，1997，7：417～420

[110] Kogo K，Goda T，Funahashi M，et al. Polarized light emission from a calamitic liquid crystalline semiconductor doped with dyes. Appl Phys Lett，1998，11：1595～1597

名 词 索 引

（按中文拼音字母顺序排列）